

Der Advanced TEMKIN-Reaktor:

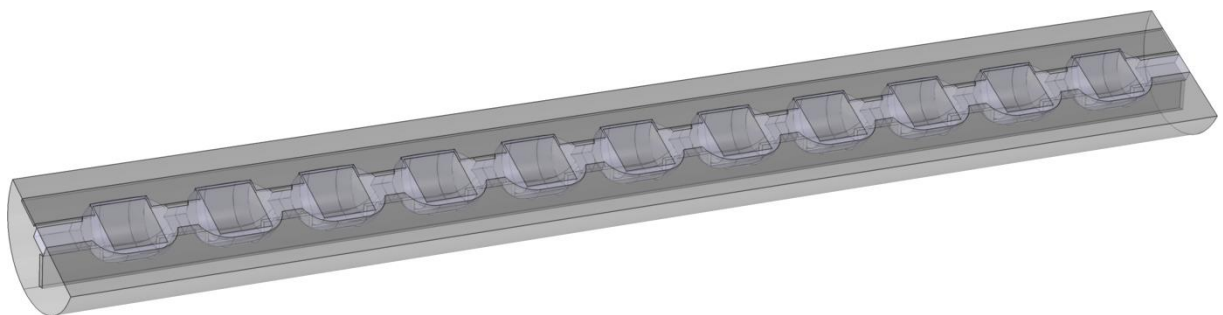
Ein hochentwickeltes Reaktorsystem und seine Anwendung in der Testung und Optimierung von Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen

Dissertation – Martin Kuhn



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Prof. Dr. Peter Claus
Technische Chemie II
Ernst-Berl-Institut



Der Advanced TEMKIN-Reaktor:

**Ein hochentwickeltes Reaktorsystem und seine Anwendung in der Testung und
Optimierung von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von
Acetylen**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Martin Kuhn
aus Görlitz

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Prof. Dr. Robert Schlögl
Tag der Einreichung: 05. November 2015
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 2016
Darmstadt 2016

D 17

Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 15. Oktober 2012 bis 02. Juli 2015 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Precise recognition of catalyst deactivation during acetylene hydrogenation studied with the advanced TEMKIN reactor*. Catal. Commun. **2015**, 72, 170-173. doi: 10.1016/j.catcom.2015.10.001

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Long-time Stability vs. Deactivation of Pd-Ag/Al₂O₃ Egg-Shell Catalysts in Selective Hydrogenation of Acetylene*. Ind. Eng. Chem. Res. **2015**, 54, 6683-6691. doi: 10.1021/acs.iecr.5b01682

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Advanced TEMKIN Reactor: Testing of Industrial Eggshell Catalysts on the Laboratory Scale*. Chem. Eng. Tech. **2015**, 38, 61-67. doi: 10.1002/ceat.201400616

D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Numerical modelling and performance studies of the original and advanced TEMKIN reactor in laboratory scale testing of industrial egg shell catalysts for the selective hydrogenation of acetylene*. Chem. Eng. Res. Des. **2015**, 94, 594-604. doi: 10.1016/j.cherd.2014.10.005

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Advanced TEMKIN Reaktor: Testung von industriellen Schalenkatalysatoren im Labormaßstab*. Chem. Ing. Tech. **2014**, 86, 1925-1932. doi: 10.1002/cite.201400077

Vorträge

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Advanced TEMKIN Reactor: Testing of Industrial Eggshell Catalysts on the Laboratory Scale*. The 6th Annual Global Congress of Catalysis 2015, Xi'an, China, 24.-26. September **2015**.

Posterbeiträge

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Selective Hydrogenation of Acetylene on Pd-Ag/Al₂O₃ egg-shell catalysts: Effect of Ag addition*. 24th North American Meeting (NAM) 2015, Pittsburgh, USA, 14.-19. Juni **2015**.

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Selective Hydrogenation of Acetylene on Pd-Ag/Al₂O₃ egg-shell catalysts: a deactivation study*. 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2015, Weimar, 11.-13. März **2015**.

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Selective Hydrogenation of Acetylene on Pd-Ag/Al₂O₃ egg-shell catalysts: Effect of Ag addition*. 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2015, Weimar, 11.-13. März **2015**.

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Developing a Laboratory Equipment for the Investigation of Egg-shell Catalysts in the Selective Hydrogenation of Acetylene*. The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology 2014 (TOCAT7), Kyoto, Japan, 01.-06. Juni **2014**.

D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Numerical Modelling of the Original and Advanced Version of the TEMKIN Reactor for Catalysis Experiments in Laboratory Scale*. Comsol Conference 2014, Cambridge, England, 12.-14. März **2015**.

M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Developing a Laboratory Equipment for the Investigation of Egg-shell Catalysts in the Selective Hydrogenation of Acetylene*. 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2014, Weimar, 12.-14. März **2015**.

D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Finite Element Simulation of the TEMKIN Reactor using Selective Hydrogenation of Acetylene as an Example Reaction*. 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2014, Weimar, 12.-14. März **2015**.

Weitere Publikationen

Des Weiteren entstanden im angegebenen Zeitraum Publikationen, die nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind.

M. Kuhn, J. Jeschke, S. Schulze, M. Hietschold, H. Lang, T. Schwarz, *Dendrimere-stabilized bimetallic Pd/Au nanoparticles: Preparation, characterization and application to vinyl acetate synthesis*. Catal. Commun. **2014**, 57, 78-82. doi: 10.1016/j.catcom.2014.08.009

P. Kast, M. Kuhn, M. Friedrich, R. Farra, M. Behrens, P. Claus, R. Schlögl, *Supported Palladium catalysts in CO-oxidation and Acetylene Hydrogenation: on the role of SMSI*. Catal. Lett. **submitted**.

B. Spasova, R. Zapf, M. O'Connell, K. Hofmann, T. Herrmann, M. Kuhn, P. Claus, B. Albert, G. Kolb, V. Hessel, *Synthesis of perovskite catalysts via the Pechini method for the oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in a microreactor Part I: Characterization studies*. Appl. Catal. A. **submitted**.

„Die Wissenschaft von heute ist der Irrtum von morgen.“

Jakob Johann Baron von Uexküll (1864 -1944)

deutsch-schwedischer Biologe

**Für meine kleine Familie,
meine Ehefrau Ulrike und Tochter Charlotte.**

Danksagung

Zu aller erst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Claus für Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung des interessanten Themas sowie die Möglichkeit zum Besuch von internationalen und nationalen Fachtagungen bedanken. Besonders hervorheben möchte ich seine freundschaftliche und positive Persönlichkeit sowie die stete Bereitschaft zu fachlichen Diskussion, trotz der schweren Umstände.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis Claus für die positive Atmosphäre und die angenehmen Kaffeerunden. Für die Unterstützung in technischen Fragen und die Diskussionsbereitschaft während meiner Promotion möchte ich Martin Lucas danken.

Für das große Interesse, die zahlreichen Diskussionen und Anregungen bedanke ich mich bei Dr. Axel Pachulski, Dipl.-Chem. Tobias Herzfeld und Dr. Andreas Klemt. Außerdem ist hier die Unterstützung bei der Charakterisierung der Katalysatoren mittels TEM, RFA, Hg-Porosimetrie und ESMA zu nennen.

Bei Anja Simmula vom LiKat bedanke ich mich für die Anfertigung von ICP-OES Analysen und bei Dipl.-Ing. Mathis M. Müller für die Durchführung von STEM Untersuchungen.

Ebenfalls zu erwähnen sind die Masteranden Dominik Götz, M.Sc., Daniel Türks, M.Sc., Hakan Atac B.Sc. und die Vertiefungspraktikantin Cordula Scholz, M.Sc., die durch ihre Arbeiten maßgeblich zum Gelingen der Promotion beigetragen haben. An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass die Ergebnisse der genannten Arbeiten stets unter meiner Betreuung und Anleitung erzielt wurden. Die verfassten Schriften beleuchten Teilaspekte dieser Dissertation und erfolgten unter meiner Korrektur.

Bei meiner Familie und Freunden möchte ich mich für die Unterstützung während des Studium und der Promotion bedanken.

Mein größter Dank gilt meiner Ehefrau Ulrike für ihr Verständnis und ihre Geduld während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation.....	1
2.	Stand von Wissenschaft und Technik.....	3
2.1.	Gewinnung und Verwendung von Ethylen.....	3
2.2.	Selektivhydrierung von Acetylen	6
2.2.1.	Mechanistische Betrachtungen zur Selektivhydrierung von Acetylen	8
2.2.2.	Bildung und Ablagerung von Kohlenwasserstoffen	12
2.2.3.	Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen	15
2.3.	Schalenkatalysatoren in der heterogenen Katalyse	21
2.4.	Untersuchung von industriellen Schalenkatalysatoren im Labormaßstab	24
2.5.	Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren	27
3.	Experimentelle Durchführung	31
3.1.	Katalysatorpräparation.....	31
3.2.	Reaktionstechnische Untersuchung	35
3.2.1.	Katalysatorscreening im Advanced TEMKIN-Reaktor	35
3.2.2.	Prüfen auf äußere Transportlimitierung	37
3.2.3.	Desaktivierungsuntersuchungen.....	38
3.2.4.	Versuchsanalytik	38
3.2.5.	Umsatz- und Selektivitätsberechnung.....	39
3.3.	Katalysatorcharakterisierung	43
3.3.1.	Bestimmung der Metallbeladung	43
3.3.2.	Bestimmung der Schalendicke	44
3.3.3.	CO-Chemisorption.....	45
3.3.4.	DRIFTS.....	46
3.3.5.	Identifizierung der Nebenprodukte mit GC-MS	50
3.3.6.	Hg-Porosimetrie	50
3.3.7.	Stickstoffphysisorption.....	51
3.3.8.	TEM.....	51
3.3.9.	TGA/DSC	52
3.3.10.	TPR.....	52
3.3.11.	XRPD	52
3.4.	Messung der Verweilzeitverteilung	53

4.	Modellierung in Comsol Multiphysics®	54
4.1.	Grundgleichungen	54
4.1.1.	Domäne des freien Fluid	55
4.1.2.	Domäne im porösen Medium	56
4.1.3.	Katalytisch aktive Domäne	58
4.1.4.	Reaktorkörper	60
4.2.	Rechengestützte Geometrie und Randbedingungen	60
4.3.	Numerische Diskretisierung und Lösungsmethoden	61
5.	Ergebnisse und Diskussion	63
5.1.	Der Advanced TEMKIN-Reaktor	63
5.1.1.	Aufbau des Advanced TEMKIN-Reaktors	63
5.1.2.	Validierung der Testanlage	66
5.2.	Nummerische Modellierung des Advanced TEMKIN-Reaktors	73
5.2.1.	Validierung der verwendeten Modelle	73
5.2.2.	Vergleich des Advanced TEMKIN-Reaktors mit der ursprünglichen Bauform	78
5.3.	Untersuchung der Katalysatordesaktivierung	85
5.4.	Erweiterung des Nebenproduktspektrums	96
5.5.	Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren	101
5.5.1.	Einfluss des Reduktionsmittels	101
5.5.2.	Einfluss des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses	107
5.5.3.	Einfluss der Schalendicke	122
6.	Zusammenfassung	127
7.	Verzeichnisse	131
7.1.	Literaturverzeichnis	131
7.2.	Abbildungsverzeichnis	140
7.3.	Tabellenverzeichnis	145
7.4.	Abkürzungsverzeichnis	147
8.	Anhang	151
8.1.	Kalibrierung des Gaschromatographen	151
8.2.	Bestimmung des Blindumsatzes	155
8.3.	Simulationsdaten	156

8.3.1.	Molare Massen und kritische Größen	156
8.3.2.	Dynamische Viskosität	156
8.3.3.	Molekularer Diffusionskoeffizient	160
8.3.4.	Wärmekapazität	162
8.3.5.	Wärmeleitfähigkeit	165
8.3.6.	Reaktionswärme bei der Selektivhydrierung von Acetylen.....	167
8.4.	Erweiterung des Nebenproduktspektrums.....	167
8.5.	Weitere Abbildungen und Tabellen.....	171
8.6.	Reaktionstechnische Ergebnisse.....	177

1. Einleitung und Motivation

Ethylen zählt mit einer Nachfrage von über 150 Millionen Jahrestonnen zu einer der bedeutendsten petrochemischen Basischemikalien. Über 50 % des produzierten Ethylens wird für die Polymerisation zu Polyethylen mit verschiedensten Eigenschaften (HDPE, LDPE, LLDPE) verwendet. Weiterhin schließt sich eine umfassende Folgechemie zur Herstellung wichtiger Zwischenprodukte wie Dichlorethan, Ethylenoxid, Ethylbenzol und Vinylacetat an. Die Ethylenherstellung über das Steamcracken von Naphtha führt dazu, dass der C₂-Schnitt neben dem Wunschprodukt Ethylen noch erhebliche Mengen an Acetylen enthält. Der Acetylengehalt muss in der Folge auf unter 1 ppmv reduziert werden, um eine irreversible Desaktivierung der verwendeten Katalysatoren in den Downstreamprozessen des Naphtha-Streamcrackers und einen Einbau von Acetylen als Copolymer zu verhindern. Weiterhin sind sicherheitstechnische Aspekte beim Transport, wie z. Bsp. im Rohrleitungssystem der Ethylen-Pipeline, oder in den Folgeprozessen zu bedenken. Großtechnisch hat sich hierbei die Selektivhydrierung von Acetylen zu Ethylen etabliert. Die verwendeten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität zu Ethylen und durch eine hohe Aktivität bei moderaten Prozessbedingungen aus. Neben der auftretenden Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan wird weiterhin die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe (Grünöle) beobachtet, die zu einer Blockierung der Aktivzentren und somit zu einer Desaktivierung der Katalysatoren führt. Obwohl es sich bei der selektiven Hydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren um eine ausgereifte und gut erforschte industrielle Reaktion handelt, besteht weiterhin großes Interesse an der Optimierung dieses Systems. Wünschenswert ist eine Steigerung der Ethylenselektivität und damit verbunden eine erhöhte Wertschöpfung des Prozesses sowie eine Verbesserung der Langzeitstabilität. Kommerziell verwendete Schalenkatalysatoren sind aufgrund ihrer langjährigen Anwendung bereits sehr hoch entwickelt und optimiert. Weitere Umsatz- sowie Selektivitätssteigerungen bewegen sich deshalb im Bereich von wenigen Prozentpunkten. Optimierte Systeme müssen aufgrund dessen reproduzierbar und präzise sowie unter ähnlichen Strömungsbedingungen wie im industriellen Einsatz getestet werden können.

Die Selektivhydrierung von Acetylen wurde in der Literatur vielfältig untersucht, allerdings ist dabei zu beachten, dass sehr häufig unter idealisierten bzw. industriell nicht relevanten Bedingungen gearbeitet wurde. Dadurch lassen sich keine Rückschlüsse auf die industrielle Machbarkeit ziehen. In den vorgestellten Untersuchungen in dieser Arbeit wird deswegen auf eine sinnvolle Wahl der Betriebsbedingungen sowie der Katalysatorzusammensetzung geachtet.

Ein Ziel dieser Arbeit soll es sein die technischen Voraussetzungen für die relevante Testung von intakten zylindrischen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren im Labormaßstab zu schaffen. Auf Grundlage des im Arbeitskreis von Prof. Claus entwickelten Advanced TEMKIN-Reaktors soll dieser auf die Anforderungen der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen angepasst und entsprechend zum automatisierten Zapfstellenreaktor weiterentwickelt werden. Die Validierung der Testanlage unter Verwendung von industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren dient dem experimentellen Nachweis, um die Sonderstellung dieses Reaktordesigns auszuarbeiten. Die Stoff- und Wärmetransportvorgänge im Advanced TEMKIN-Reaktor werden am Beispiel der selektiven Hydrierung von Acetylen in einem mathematischen Modell abgebildet und mittels Finiter-Elemente-Methode gelöst. Hierdurch lässt sich das komplexe Wechselspiel zwischen Stoff- und Wärmetransporteffekten im Reaktor auf die Reaktion untersuchen und ein Vergleich zwischen Advanced TEMKIN-Reaktor und der ursprünglichen Bauform von Temkin und Kul'kova aus dem Jahr 1969 herausarbeiten.

Neben den reaktionstechnischen Aspekten soll es sich in dieser Arbeit auch um die Untersuchung der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen drehen. Hierzu wurden die Vorteile und Möglichkeiten des Advanced TEMKIN-Reaktors genutzt. Unter anderem wurde das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren genauer untersucht. Im speziellen soll auf Unterschiede in den Ablagerungen sowie die Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen im Laufe des Katalysatortests in den einzelnen Reaktorabschnitten eingegangen werden. In detaillierten Untersuchungen sollen somit essenzielle Indikatoren für die Desaktivierung der palladiumhaltigen Katalysatoren ausgemacht werden.

Des Weiteren werden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren eigens präpariert, um so gezielt verschiedene katalysatorseitige sowie reaktionstechnische Eigenschaften zu untersuchen. Hierfür wurde der Einfluss des Reduktionsmittels, des Promotors Silber und der Schalendicke auf die Selektivhydrierung von Acetylen betrachtet. Die Katalysatoren wurden unter anderem mittels CO-Chemisorption, CO-DRIFT-Spektroskopie, Transmissionselektronenspektroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse umfassend charakterisiert, um so Rückschlüsse auf das beobachtete Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten zu ziehen und das Verständnis für diese Faktoren zu verbessern.

2. Stand von Wissenschaft und Technik

2.1. Gewinnung und Verwendung von Ethylen

Die Entwicklung der Olefinchemie nach dem zweiten Weltkrieg ist sehr eng mit dem energischen Aufstieg der Petrochemie verbunden. Bis dahin dominierten die Acetylen- und Teerchemie diesen Bereich und dienten zur Herstellung von Farben und Kunststoffen.^[1] Aktuell ist Ethylen eine der wichtigsten petrochemischen Basischemikalien und gilt als Ausgangspunkt vieler wichtiger Synthesen in der industriellen Chemie. Einen Überblick über die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten bietet Abbildung 2.1. Hierbei ist besonders die Polymerisation zu HDPE (high density Polyethylen), LDPE (low density Polyethylen) und LLDPE (linear low density Polyethylen) zu erwähnen, für die über 50 % des produzierten Ethylens verwendet werden. Weitere Zwischenprodukte der umfangreichen Folgechemie des Ethylens sind Dichlorethan (14 %), Ethylenoxid (13 %), Ethylbenzol (7 %) und Vinylacetat-Monomer (1 %).^[2-3] Der Bedarf an Ethylen im Jahr 2013 lag bei über 150 Mio. t und es ist mit einer jährlichen Wachstumsrate von 3.5 % zu rechnen.^[4] Die Gewinnung von Ethylen erfolgt vorwiegend über die thermische Spaltung von Naphtha im Steamcracker. Um die Bildung von Ethylen anstelle von Ethan thermodynamisch zu begünstigen muss bei einer Temperatur oberhalb von 750 °C gearbeitet werden.^[2] Ein Verfahrensschema eines klassischen Steamcrackers ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C

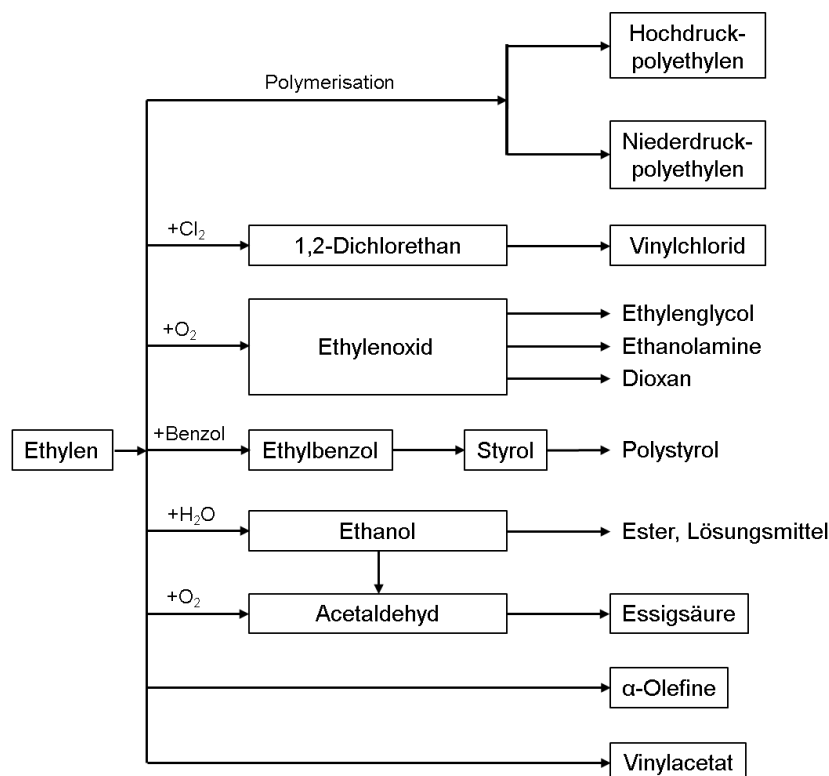


Abbildung 2.1: Verwendung des Ethylens.^[2]

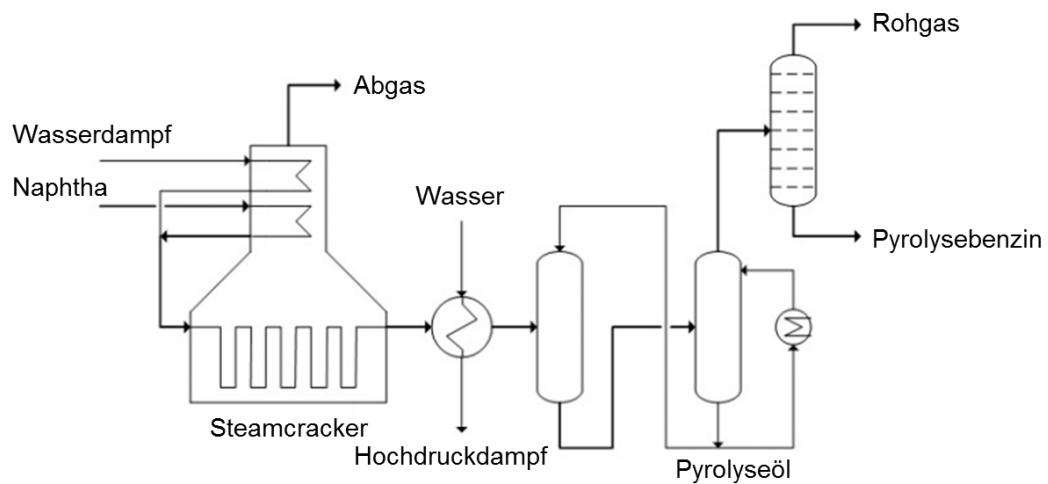


Abbildung 2.2: Verfahrensfliessbild eines Naphtha Steamcrackers.^[3]

findet die Spaltung von Naphtha in Gegenwart von Wasserdampf bei der Mitteltemperaturpyrolyse statt. Höhere Kohlenwasserstoffe werden über eine Radikalbildung in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe gespalten.^[5] Das Spaltprodukt wird gequencht sowie in das Pyrolyseöl, Pyrolysebenzin und das Rohgas aufgetrennt.^[2, 5] Für die Aufarbeitung des Rohgases werden zuerst saure Verbindungen wie, H_2S und CO_2 , entfernt und dieses destillativ in die gewünschten Fraktionen aufgetrennt (siehe Abbildung 2.3).

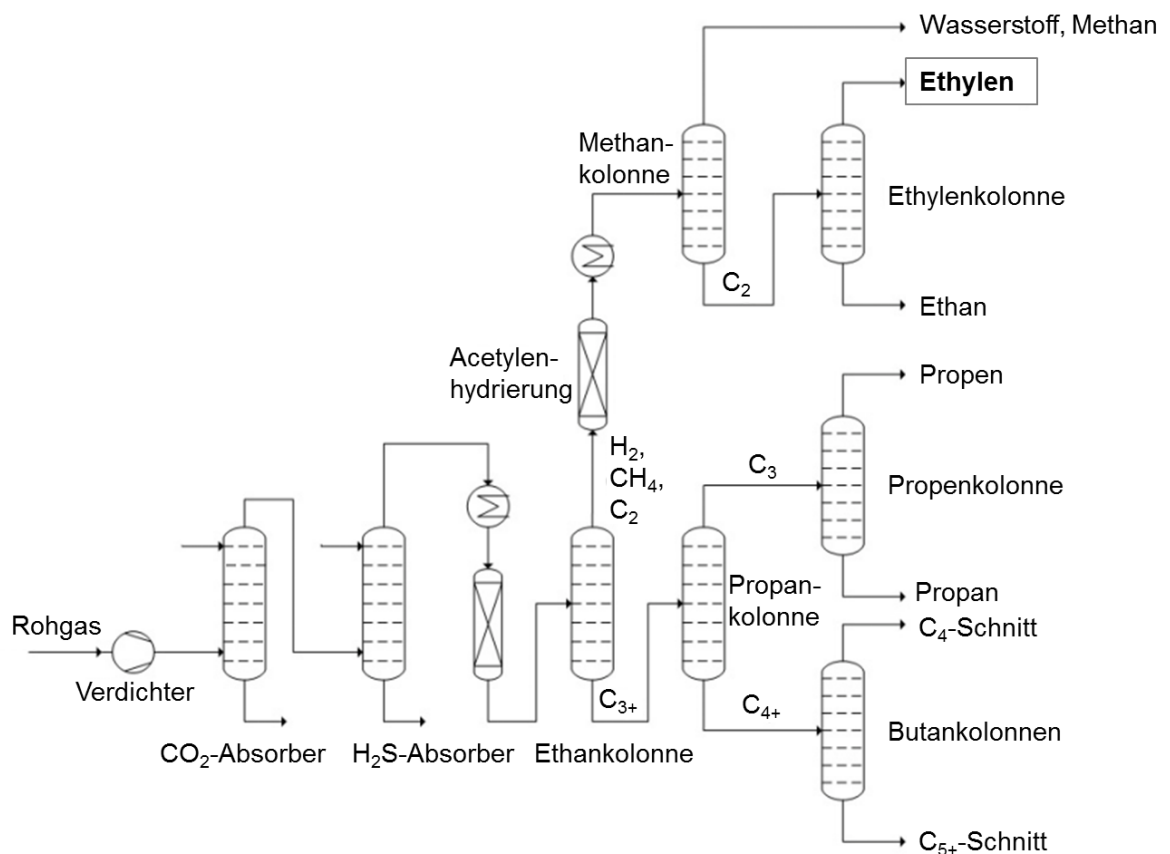


Abbildung 2.3: Aufarbeitung des Rohgases aus dem Naphtha Steamcracker.^[3]

Die Ausbeute an Ethylen liegt für einen Steamcracker mit Ultrakurzzeit-Fahrweise bei etwa 30 Ma.-%. Weiterhin entstehen erhebliche Mengen an Pyrolysebenzin (C_{5+}), C_4 - sowie C_3 -Komponenten, Wasserstoff und Acetylen.^[2] Der Acetylenanteil im Rohgas kann auf bis zu 3 Ma.-% beziffert werden, wobei für die Weiterverarbeitung jedoch häufig acetylenfreies Ethylen benötigt, da Acetylen als Katalysatorgift in den downstream Polymerisationsprozessen wirkt. Weiterhin ist die Verwendung eines acetylenhaltigen Ethylenfeedstocks mit erheblichen Sicherheitsrisiken verbunden, wodurch der Gehalt im C_2 -Schnitt auf unter 1 ppmv gesenkt werden muss.

Hierfür bieten sich drei Möglichkeiten, um technisch reines Ethylen zu gewinnen. Aus Sicherheitsgründen wird das kryogene Verfahren, bei dem Acetylen (Siedepunkt -84 °C) auskondensiert und dem Sumpf entnommen wird, nicht technisch praktiziert.^[6] Die Extraktion über N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylformamid (DMF) bietet eine weitere Möglichkeit, Acetylen zu entfernen. Allerdings ist der Prozess durch die damit verbundene Rückgewinnung des Lösungsmittels sowie durch den Verlust an Lösungsmittel und gesundheitlicher Bedenken nur dann wirtschaftlich rentabel, wenn das Acetylen vor Ort der Wertschöpfungskette zugeführt wird.^[7] Technisch hat sich allerdings der Prozess der Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren etabliert, da die Wertschöpfung an Ethylen über diese Variante gesteigert werden kann.

2.2. Selektivhydrierung von Acetylen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben hat sich die Selektivhydrierung von Acetylen als Prozess der Wahl zur Herstellung von polymergrade Ethylen aus dem C₂-Schnitt eines Naphtha Steamcracker etabliert. Das komplexe Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Neben der gewünschten Umsetzung von Acetylen zu Ethylen treten weitere Parallel- und Folgereaktionen auf. Dabei kommt es zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Ethan, C₄-Komponenten und höheren Kohlenwasserstoffen, welche als Grünöle bezeichnet werden.

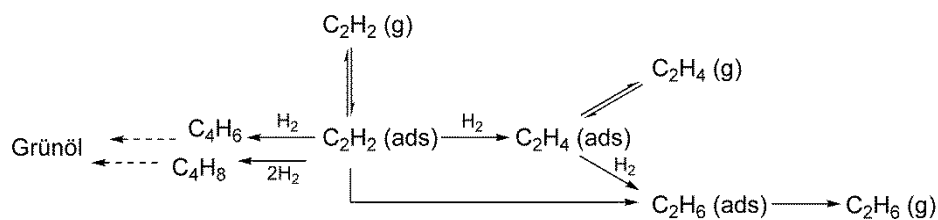


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerks der Selektivhydrierung von Acetylen.^[8-9]

Großtechnisch haben sich für die Selektivhydrierung drei verschiedene Verfahren durchgesetzt, die jeweils als heterogen katalysierte Gasphasenreaktion durchgeführt werden. Hierbei wird nach der Position des Hydrierreaktors im Aufarbeitungsprozess des C₂-Schnittes (siehe Abbildung 2.3) in die Rohgashydrierung, die front-end sowie in die tail-end Hydrierung unterschieden.^[5, 10] Für die Rohgashydrierung wird direkt das Rohgas aus dem Cracker ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist die Hydrierung des Wertprodukts 1,3-Butadien. Bei der front-end Hydrierung werden vor dem Hydrierreaktor die C₃- und C₄-Komponenten entfernt. Der Feed enthält allerdings noch Anteile an Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid. Durch den hohen Wasserstoffanteil von bis zu 35 Mol-% ergeben sich schlechte Ethylenselektivitäten und bedingt durch die exotherme Reaktion ein hohes Risiko einer lokalen Hot-Spot Bildung sowie einem Durchgehen der Reaktion. Die Grünölbildung spielt aufgrund des hohen Wasserstoffanteils bei dieser Verfahrensweise nur eine untergeordnete Rolle, was zu relativ langen Standzeiten der Katalysatoren im Prozess führt.^[5] Der Einsatz von Kohlenmonoxid spielt in diesem Prozess eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Konkurrenzadsorption zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen lässt sich die Ethylenselektivität deutlich steigern. Kohlenmonoxid wirkt hier stark moderierend.^[11]

Da sich die folgenden Untersuchungen ausschließlich mit der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen beschäftigen, wird nur auf diesen Prozess detailliert eingegangen. Im Vergleich zur front-end Hydrierung wird der Feedstrom weiter auf gereinigt, sodass er

lediglich die C₂-Komponenten Ethylen, Acetylen und Ethan enthält. Die Hydrierung findet technisch in einem adiabaten Festbettreaktor mit zwei bis drei Katalysatorbetten statt. Der zugesetzte Wasserstoffanteil orientiert sich an den gewünschten Acetylenumsätzen und liegt im Bereich eines molaren H₂/C₂H₂ Verhältnisses von 1.5 bis 2. Durch die Verwendung eines mehrschichtigen Reaktorbettes kann der Wasserstoff über eine Zwischeneinspeisung zugeführt werden. Ein Fließbild der großtechnischen Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen ist in Abbildung 2.5 aufgezeigt. Die Betriebsparameter sind dabei stark von der Zusammensetzung der C₂-Fraktion des Crackers und den Anforderungen durch die anschließenden downstream Prozesse abhängig. Typischerweise wird der Feedstrom auf 20 °C bis 150 °C temperiert und die Reaktion bei einem Druck von 15 bar bis 40 bar sowie einer Gas Hourly Space Velocity (GHSV) von 1000 h⁻¹ bis 5000 h⁻¹ gefahren.^[12] Durch den geringeren Wasserstoffanteil im Vergleich zur front-end Hydrierung kann das Sicherheitsrisiko einer Hot-Spot Bildung reduziert werden. Nachteilig wirkt es sich allerdings auf die Katalysatorstandzeit aus, da eine verstärkte Grünölbildung beobachtet wird. Bedingt durch die Katalysatordeaktivierung ergeben sich Zykluszeiten von etwa 6 bis 12 Monaten, wonach sich eine Katalysatorregeneration anschließt. Die Verwendung einer parallelen Reaktoreinheit puffert mögliche Produktionsausfälle ab.^[10] Industriell werden für die tail-end Hydrierung Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren eingesetzt.

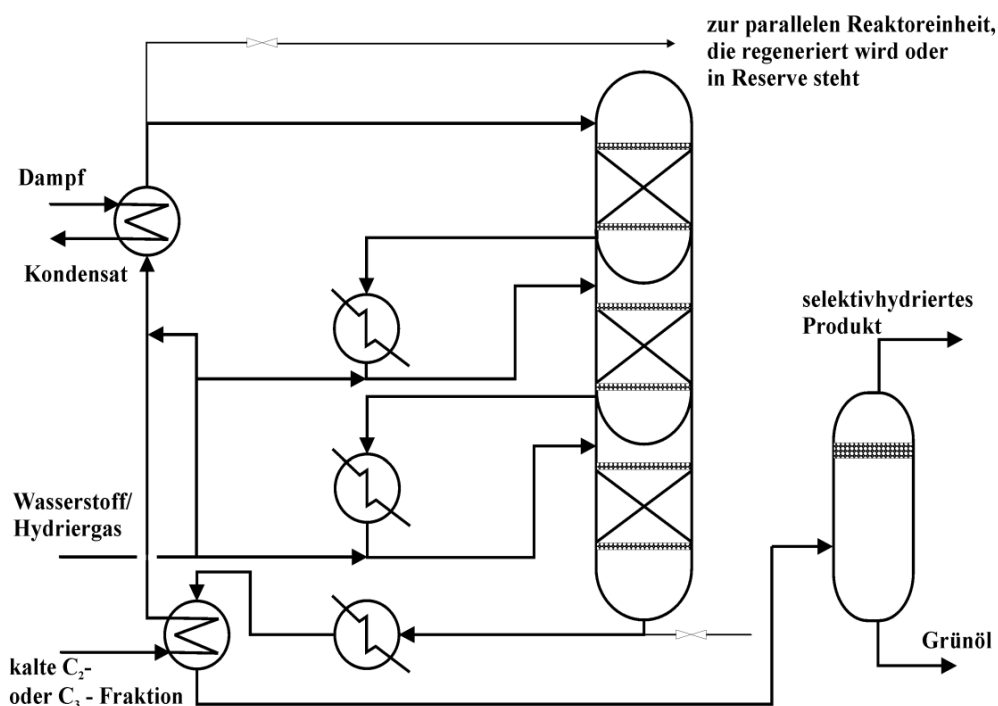
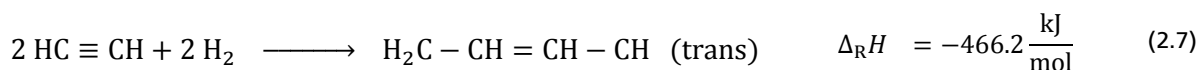
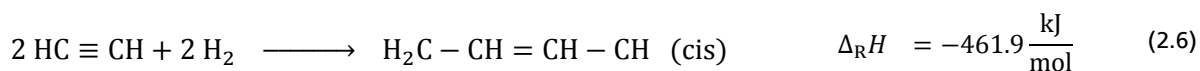
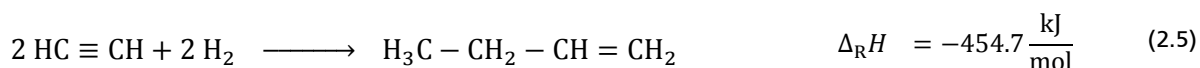
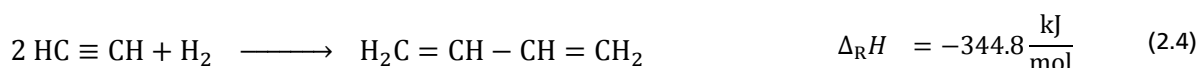


Abbildung 2.5: Fließbilder der großtechnischen Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen unter Verwendung eines Mehrschichtreaktors.^[12]

2.2.1. Mechanistische Betrachtungen zur Selektivhydrierung von Acetylen

Grundlagen zum Mechanismus, der Kinetik und den Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen wurden unter anderem von Bond et al. ^[13] sowie Sheridan ^[14-15] und Tamaru ^[16-18] erarbeitet. Das komplexe Reaktionsnetzwerk bestehend aus der gewünschten Hydrierung von Acetylen zu Ethylen sowie aus Parallel- und Folgereaktionen ist in Abbildung 2.4 (Abschnitt 2.2) dargestellt. Die wichtigsten Reaktionen inklusive der Reaktionsenthalpien sind in Gleichung (2.1) bis (2.7) zusammengefasst.



Die Selektivhydrierung von Acetylen wurde in der Literatur umfassend unter Verwendung verschiedenster Reaktionsbedingungen aber auch unter Verwendung von modernster Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Dabei werden sowohl mechanistische Ansätze nach Rideal-Eley als auch nach Langmuir-Hinshelwood diskutiert, wobei der zuletzt genannte Mechanismus als am wahrscheinlichsten erachtet wird.^[19-23] Acetylen adsorbiert an der Katalysatoroberfläche und reagiert dann über eine stufenweise Wasserstoffaddition zu Ethylen, was nach einem Horiuti-Polanyi-Mechanismus beschrieben werden kann.^[24]

Entscheidend für die sehr guten Selektivitäten zu Ethylen an palladiumhaltigen Katalysatoren ist die Adsorptionsstärke von Acetylen. Es wird eine deutlich stärkere Adsorption von Acetylen im Vergleich zu Ethylen an der Palladiumoberfläche postuliert, wodurch sich eine thermodynamisch regulierte Selektivität begründen lässt. Die Gleichgewichtskonstante für

Acetylen an Palladium ist etwa um das 2000-fache größer als für Ethylen.^[13] Die Adsorption von Ethan lässt sich hierbei vernachlässigen.^[25] Spektroskopisch wurden für Acetylen und Ethylen verschiedene Adsorbatspezies nachgewiesen.^[26] Diese können sowohl assoziativ als auch dissoziativ vorliegen und sind für Acetylen an Palladium in Abbildung 2.6 dargestellt. Die selektive Hydrierung erfolgt über die Vinylspezies, welche ausgehend von der π -gebundenen über die di- σ -gebundene Spezies entsteht. Die Bildung von Ethan wird über die mehrfach gebundenen Intermediate wie Ethylden und Ethylidin diskutiert. Diese Zwischenstufen werden ebenfalls für die Adsorption von Ethylen beobachtet.^[26] Der Vinylspezies werden unterschiedliche Rollen zugeteilt: So wurde zum einen über quantenmechanische Berechnungen und kinetische Untersuchungen gezeigt, dass die Bildung von Ethylen ebenfalls über diese Spezies abläuft.^[19, 22] Zum anderen galt die Vinylspezies als Vorläufer für die C₄- und Grünölbildung.^[27-28]

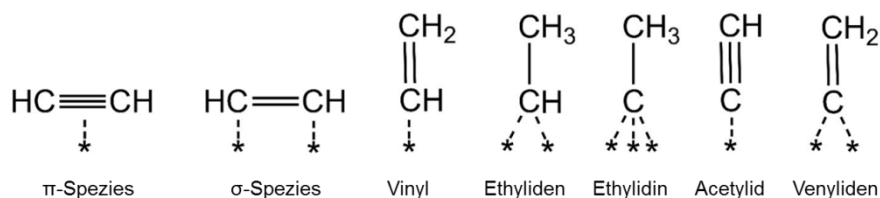


Abbildung 2.6: Adsorptionsformen von Acetylen an Palladium.^[26]

Ein erster Mechanismus der Hydrierung von Acetylen an Palladium wurde von Bond et al.^[13] aufgestellt, wobei man sich an den Arbeiten von Sheridan^[14-15] zur nickelkatalysierten Hydrierung orientierte. Ein di- σ -gebundenes Vinylradikal wird als Zwischenprodukt für die Bildung einer di- σ -gebundenen Ethylenspezies postuliert, welche entweder von der Katalysatoroberfläche desorbiert, oder zum Ethan weiterhydriert wird. Die Wasserstoffaktivierung, bzw. woher der benötigte Wasserstoff für die Reaktion stammt, wird nicht weiter erörtert.

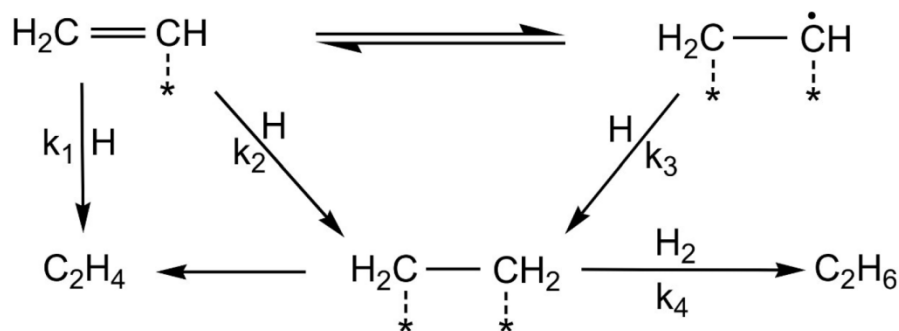


Abbildung 2.7: Mechanismus der Selektivhydrierung von Acetylen nach Bond et al.^[13]

Hierfür sind in der Literatur mehrere Ansätze bekannt. Die Wasserstoffadsorption an Palladium verläuft dissoziativ. Weiterhin wird die Bildung von wasserstoffreichen α -Palladium- (α -PdH_x; 0.6 < x < 1) und wasserstoffarmen β -Palladiumhydridphasen (β -PdH_x; 0.03 < x < 0.1) beobachtet. Der Wasserstoff muss dafür dissoziativ auf der Palladiumoberfläche vorliegen und wird in die Oktaederlücken des kubisch flächenzentrierten (fcc) Metallgitters eingebaut, was zu einer Ausdehnung des Palladiumgitters führt und die strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften des Palladiums beeinflusst.^[29-30] Dies konnte durch DFT-Rechnungen bestätigt werden.^[31-32] Diese Art von Wasserstoff wird für die Totalhydrierung von Acetylen zu Ethan verantwortlich gemacht und ist deutlich unselektiver als an der Palladiumoberfläche adsorbierter Wasserstoff.^[33-34] Wie spektroskopische Untersuchungen von Tew et al.^[30] mittels XAS und DFT-Rechnungen von Teschner et al.^[31] zeigen, wird die Bildung einer unselektiven β -PdH-Phase mit sinkender Palladiumpartikelgröße unterdrückt. Die relative Anzahl der Zwischengitterplätze nimmt durch ein steigendes Verhältnis von Palladiumoberflächen- zu Palladiumbulkatomten mit sinkender Palladiumpartikelgröße ab. Weiterhin lässt sich die Palladiumhydridbildung durch die Zugabe des Promotors Silber verhindern, wie von Zhang et al.^[35] mittels TPR untersucht.

Ein weiterer Mechanismus wurde von Margitfalvi et al.^[36] auf der Grundlage von ¹⁴C-Markierungsexperimenten in der Acetylenhydrierung im ethylenhaltigen Feed an Palladium black postuliert (Abbildung 2.8). Unter Verwendung von ¹⁴C-Acetylen konnte gezeigt werden, dass bei geringen Acetylenpartialdrücken und hohen Wasserstoffpartialdrücken die Bildung von Ethan, ausgehend von Ethylen, und die Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen begünstigt ist. Durch Erhöhung des Acetylenpartialdruckes wird dieser Reaktionspfad unterdrückt und die Bildung von Ethan wird auf eine Totalhydrierung von Acetylen über eine Ethylidinspezies zurückgeführt. Entsprechend ergibt sich der postulierte Mechanismus nach Abbildung 2.8. Die Ethanbildung verläuft wie beschrieben über eine Ethylidinspezies (II). Ausgehend von di- σ -gebundenem Acetylen (IV) lässt sich die Bildung von Oligomeren erklären, ebenso wie die Bildung einer Vinylspezies (V) durch Wasserstoffaddition. Ausgehend von dieser Spezies V wird die Bildung von Ethylen, aber auch die Bildung von Ethan über eine Ethylidenspezies (III) beschrieben. Die Bildung von Ethan ausgehend von Acetylen wird durch Al-Ammar und Webb^[37] gestützt. Experimentelle Untersuchungen^[38] sowie DFT-Berechnungen^[39] zeigen allerdings, dass die Totalhydrierung an mit Silber promotierten Palladiumkatalysatoren vernachlässigt werden kann.

Weiterhin wird in der Literatur die Auswirkung der Ablagerung von höheren Kohlenwasserstoffen auf der Katalysatoroberfläche diskutiert. Diese werden als Ursache für einen

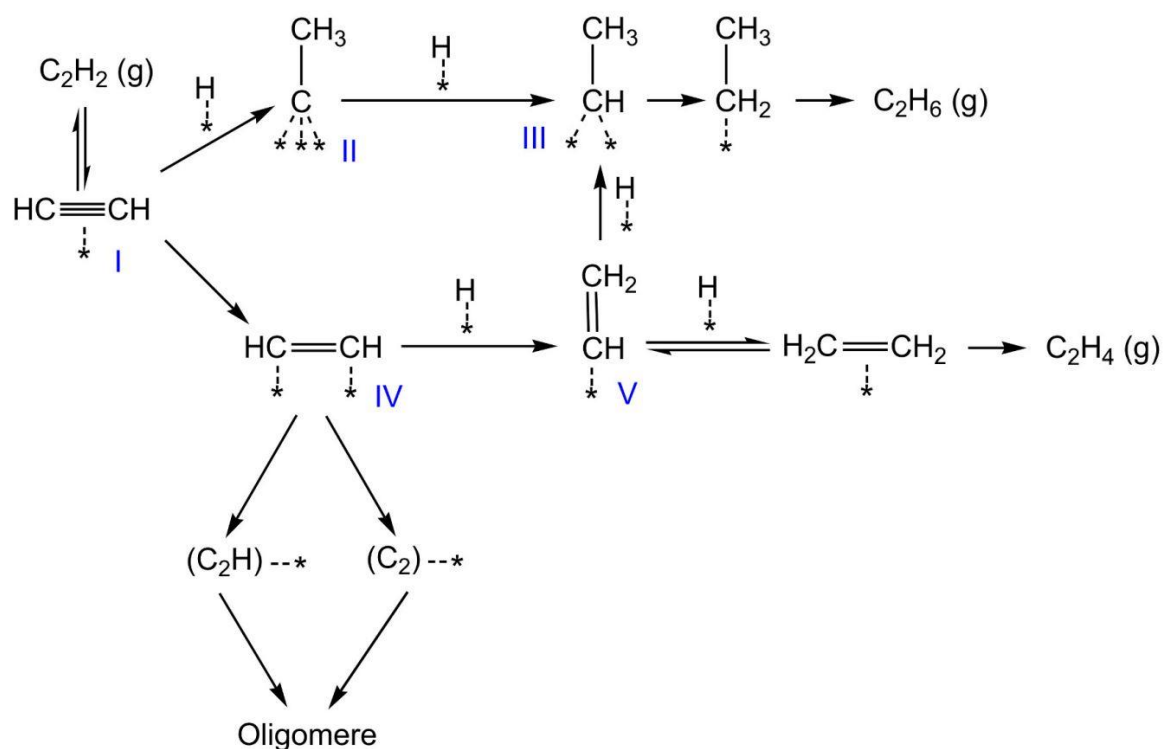


Abbildung 2.8: Mechanismus der Selektivhydrierung von Acetylen nach Margitfalvi et al. ^[36].

einen Spillover-Effekt sehen, wobei dissoziativ adsorbierter Wasserstoff von der Metalloberfläche über diese Ablagerungen zum Träger transportiert wird.^[40] Der Spillover-Wasserstoff dient der Hydrierung von Ethylen zu Ethan. Durch diesen Effekt lässt sich die steigende Ethanselektivität im Laufe der Katalysatorstandzeit erklären. Weiterhin steht durch die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen auf der Katalysatoroberfläche mehr Wasserstoff für die Hydrierung von Ethylen zur Verfügung.^[41-42]

Auf Grundlage der beobachteten Effekte und Einflüsse der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen C_xH_y auf der Katalysatoroberfläche, wurden in der Folge differenzierte mechanistische Ansätze postuliert. So gehen Al-Ammar und Webb ^[43] von der Anwesenheit von drei Aktivzentren aus. An Zentrum I verläuft die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen, an Zentrum II die Totalhydrierung zu Ethan und an Zentrum III die Hydrierung von Ethylen zu Ethan über Spillover-Wasserstoff. Borodzinski et al. ^[44] definierten aus ihren Arbeiten zwei Aktivzentren: Aktivzentrum A für die Umsetzung von Acetylen und Aktivzentrum E für die Hydrierung von Ethylen. Grundlage hierfür sind kinetische Untersuchungen an $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, wobei die Umsatzrate an Acetylen unabhängig vom steigenden Ethylenpartialdruck und einer verstärkten Ethanbildung ist. Weiterführende Untersuchungen von Borodzinski et al. ^[45] zur Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks sowie die Erkenntnisse von Al-Ammar et al. ^[37], dass im stationären Zustand etwa 93 % der Palladiumoberfläche durch eine C_xH_y -Phase bedeckt sind, führen zu einem komplexen

Aktivzentrenmodell bestehend aus drei Aktivzentren von Borodzinski et al. ^[11]. Schematisch ist dieses Modell in Abbildung 2.9 dargestellt. Durch die Ablagerung von C_xH_y und Polymeren auf der Metalloberfläche kommt es zu einer Ausbildung von Zwischenräumen mit unterschiedlichen Größen. Aus sterischen Gründen ist an Aktivzentrum A lediglich die Adsorption von Acetylen und Wasserstoff möglich, welche zu Ethylen, Ethan oder 1,3-Butadien reagieren. Dieses Aktivzentrum lässt sich nochmals in ein Zentrum A_1 und A_2 unterteilen. In Folge von einer Konkurrenzadsorption von Acetylen und Wasserstoff findet an A_1 die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen und die C_4 -Bildung statt. Das Aktivzentrum A_2 ist kleiner als A_1 , adsorbiertes Acetylen wird hierbei über Spillover-Wasserstoff hydriert. Aktivzentrum E ist größer und erlaubt eine Adsorption von Acetylen, Wasserstoff und Ethylen. Am Aktivzentrum E findet bevorzugt die Hydrierung von Ethylen, welches als Ethylidin an der Oberfläche gebunden ist, zu Ethan statt. Ein weiteres Aktivzentrum E_s für die Hydrierung von Ethylen über Spillover-Wasserstoff auf dem Trägermaterial wird von Borodzinski et al. ^[44] diskutiert.

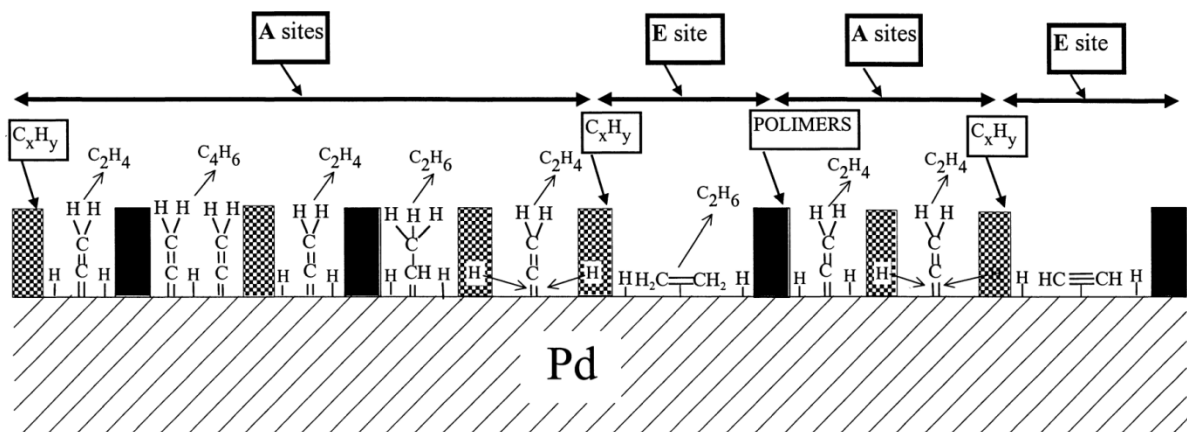


Abbildung 2.9: Reaktionsmechanismus nach Borodzinski et al. ^[45].

2.2.2. Bildung und Ablagerung von Kohlenwasserstoffen

Eine vor allem für die industrielle Praxis relevante Nebenreaktion der Selektivhydrierung ist die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe durch Oligomerisierungs- und Polymerisationsreaktionen von 1,3-Butadien, welches als Precursorverbindung angesehen wird. Hierbei unterscheidet man zwischen gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche als Grünöle bezeichnet werden. Im Reaktionsverlauf werden die Grünöle zu festen Koks umgewandelt. ^[46] Weiterhin wird die Bildung von Benzol beobachtet. ^[47] Die

beschriebenen Nebenreaktionen führen zu einer Desaktivierung der Katalysatoren, worauf in den Abschnitten 2.5 und 5.3 näher eingegangen wird.

Den Hauptbestandteil der Nebenprodukte machen mit etwa 98 % gasförmige Komponenten aus. Hierzu sind vor allem die C_4 -Verbindungen aber auch mit einem geringen Anteil die C_6 -Verbindungen zu nennen.^[41] LeViness^[48] konnte in seinen Arbeiten an Palladiumkatalysatoren hauptsächlich lineare C_8 - bis C_{44} -Verbindungen mit gesättigtem sowie ungesättigtem Charakter auf dem Katalysator nachweisen. Boitiaux et al.^[49] geben für die Grünöle ein H/C-Molverhältnis von 1.9 an. Die entscheidende Einflussgröße für die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen ist das Acetylen/Wasserstoff-Verhältnis. Ein Wasserstoffüberschuss führt zu einer reduzierten Polymerbildung, durch die Hydrierung der Mehrfachbindungen und einer Unterdrückung des Kettenwachstums.^[50]

Die Bildung von 1,3-Butadien ist als entscheidender Schritt für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zusehen. Borodzinski und Bond^[11] beschreiben dessen Bildung über einen mechanistischen Ansatz, wie in Abbildung 2.10 gezeigt. Voraussetzung hierfür ist die Reaktion von einer Vinylidenspezies mit einer π -gebundenen Acetylenpezies zu einem C_4 -Intermediat, wie es ebenfalls für die Cyclisierung von Acetylen zu Benzol postuliert wird^[51]. Durch Wasserstoffaddition an das C_4H_4 -Intermediat kommt es zur Bildung von 1,3-Butadien. Mit steigendem Acetylen/Wasserstoff-Verhältnis steigt die Selektivität zu den C_4 -Verbindungen an. Ahn et al.^[46, 52] postulieren, dass 1,3-Butadien als Vorläuferverbindung für die Bildung von Butenen und Grünölen fungiert.

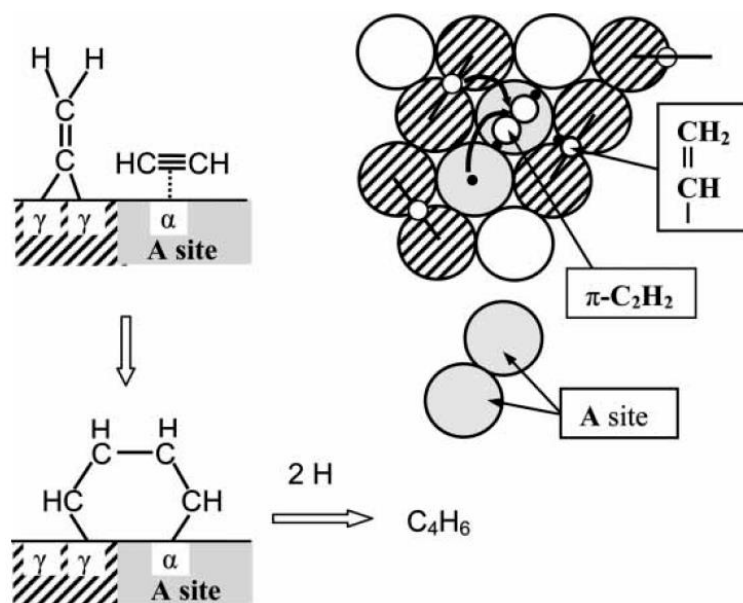


Abbildung 2.10: Mechanismus der 1,3-Butadienbildung nach Borodzinski et al.^[11].

Asplund ^[53] schließt aus seinen Untersuchungen an Palladiumkatalysatoren, geträgert auf γ - Al_2O_3 und α - Al_2O_3 , dass die Koksbildung über eine Zwischenstufe an Palladium abläuft und durch die sauren Zentren des Trägers katalysiert wird. Mit fortlaufender Reaktionsdauer werden die Grünöle in Koks umgewandelt, was zu einer Desaktivierung der Katalysatoren führt. Wie von Webb ^[54] gezeigt, haben diese Koksschichten mit Graphitstrukturen auch einen positiven Effekt auf die Selektivhydrierung von Acetylen, denn es stellt sich erst nach Ausbildung dieser Strukturen ein stationärer Zustand ein. Die Abscheidung von höheren Kohlenwasserstoffen führt auch zu einer Steigerung der Wasserstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche, wodurch LeViness ^[48] die Aktivitätssteigerung während der Einlaufphase erklärt. Des Weiteren sollte beachtet werden, dass die Ausbildung der Aktivzentren nach Borodzinski et al. ^[45] durch die Kohlenwasserstoffablagerung gewährleistet wird. Analog zur Palladiumhydridbildung wird durch die Abscheidung von Kohlenstoff auf der Metalloberfläche auch eine Palladiumcarbidbildung beobachtet. Der Kohlenstoff wird dabei ebenfalls in die subsurface Region des Palladiumgitters eingebaut.^[31] Über DFT-Rechnungen konnten Studt et al. ^[32, 55] nachweisen, dass die Adsorption von Kohlenstoffatomen an Pd(211) und die Migration in Oktaderlücken energetisch deutlich günstiger ist, als die Adsorption an Pd(111) und Migration in Tetraederlücken. Die Bildung von subsurface Kohlenstoff führt zu einer Unterdrückung der β -PdH-Phase ^[56], die für die Totalhydrierung von Acetylen verantwortlich gemacht wird. Subsurface Kohlenstoff erniedrigt die Bindungsenergie zwischen Wasserstoff und der Palladiumoberfläche deutlich und der Bedeckungsgrad wird verringert.^[57] In-situ XPS Untersuchungen von Teschner et al. ^[34] zeigen, dass als Folge der Palladiumcarbidbildung die Migration von Bulkwasserstoff an die Katalysatoroberfläche verhindert wird. Schematisch ist der Einfluss von subsurface Kohlenstoff auf die Selektivhydrierung von Acetylen in Abbildung 2.11 dargestellt.

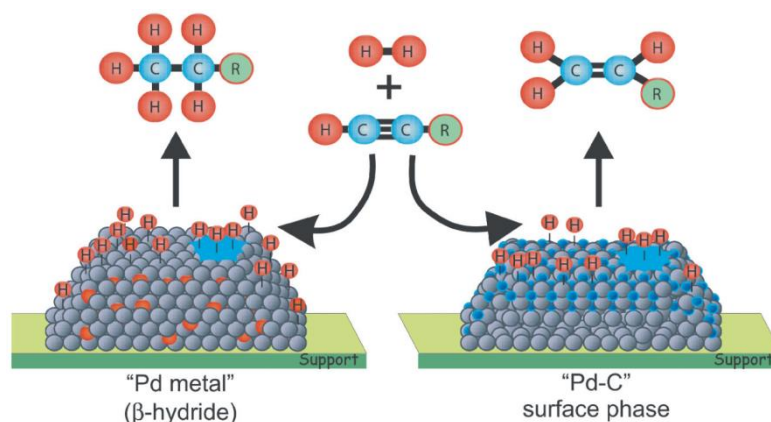


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Einflusses von subsurface Kohlenstoff auf die Selektivhydrierung von Alkinen: blau PdC und orange PdH.^[34]

2.2.3. Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen

Im Jahre 1912 erhielt der französische Chemiker Paul Sabatier (1854 – 1941) den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von fein verteilten Metallen.^[58] Doch die ersten Arbeiten gehen bis auf das Jahr 1874 zurück, wobei Acetylen an Platin black zu Ethylen und Ethan umgesetzt wurde.^[59]

Mit der Erschließung von Erdöl als Rohstoffquelle und der steigenden Nachfrage an Ethylen, stieg auch die Bedeutung der Selektivhydrierung von Acetylen stark an. Zunächst wurden dafür hauptsächlich Nickelkatalysatoren verwendet, aber auch Eisen- und Kobaltkatalysatoren wurden eingesetzt.^[60-61] Diese Katalysatoren der ersten Generation neigen zu einer starken Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und deaktivieren entsprechend schnell. Die Katalysatoren wurden zusätzlich mit Schwefelverbindungen vergiftet, um die Selektivität weiter zu steigern.^[62] Die ersten Untersuchungen an Edelmetallkatalysatoren wurden bereits in den 1920er Jahren beschrieben.^[59] Die Metalle der Gruppe VIIIB erwiesen sich für die Selektivhydrierung von Acetylen als besonders günstig. Die Sonderstellung von Palladium in der Selektivhydrierung von Acetylen wurde erst in den 1950er Jahren von Sheridan et al.^[15] und Bond et al.^[13] nachgewiesen. Es wurde von einer verbesserten Aktivität und Selektivität im Vergleich zu den bis dahin bekannten Systemen berichtet, was auf ein optimales Verhältnis zwischen elektronischen und geometrischen Eigenschaften zurückgeführt werden kann.^[63] Ab ungefähr 1970 verwendete man auch industriell Pd/Al₂O₃ als Katalysator in der Aufreinigung des C₂-Schnittes.

In einer Vielzahl von Arbeiten wurde der Einfluss des Trägermaterials sowie der Palladiumpartikelgröße auf die palladiumkatalysierte Hydrierung von Acetylen untersucht. Untersuchungen an einem Pd/ α -Al₂O₃-Katalysator unter front-end Bedingungen haben gezeigt, dass mit sinkender Partikelgröße und damit steigender Dispersität die spezifische Aktivität der Katalysatoren abnimmt. Hierbei lässt sich von einer struktursensitiven Reaktion sprechen.^[38, 64] Weiterhin wurde von einer sinkenden Tendenz zur Totalhydrierung mit kleiner werdenden Palladiumpartikeln berichtet. Dies wird von Sarkany et al.^[65] durch einen geometrischen Effekt (Ensemble Effekt) erklärt. Mit steigender Dispersität und sinkender Partikelgröße nimmt die Anzahl benachbarter Palladiumatome ab, sodass die Komplexierung von Acetylen und die Bildung von Ethan über eine Alkylspezies gehemmt wird. Ebenfalls wird eine unterdrückte Palladiumhydridbildung, welche für die Totalhydrierung verantwortlich gemacht wird, durch eine sinkende Partikelgröße unter front-end Bedingungen diskutiert.^[38] Technisch wird hauptsächlich Aluminiumoxid in der α - und γ -Modifikation als Trägermaterial verwendet. Shin et al.^[66-67] berichten über eine Modifikation des Aluminiumoxidträgers mit

Silizium, wodurch eine verminderte Grünölbildung sowie eine Selektivitätssteigerung zu Ethylen durch eine unterdrückte Ethanbildung beobachtet werden konnte. Ein Selektivitätsgewinn konnte ebenfalls von Ma et al.^[68] durch den Einsatz von Magnesiumoxid als Modifikator gefunden werden. Sie erklären ihre Ergebnisse durch eine verringerte Acidität des Trägers sowie durch eine Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI-Effekt). Dieser Effekt wurde ebenfalls für Titanoxid als Trägermaterial nachgewiesen.^[69] Durch eine Behandlung des Pd/TiO₂-Katalysators bei Temperaturen von 500 °C in Wasserstoff kommt es zu einer teilweisen Bedeckung der Palladiumoberfläche, welche sich in einer verringerten Dispersität bei gleichbleibender Partikelgröße bemerkbar macht.^[70] In katalytischen Untersuchungen zeigt dieser Katalysator eine geringere Aktivität, aber eine deutlich gesteigerte Ethylenselektivität, als der Katalysator Pd/SiO₂.^[69] Ein ähnlicher Effekt konnte von Kast et al.^[71] für Palladiumkatalysatoren geträgert auf Zinkoxid, Eisenoxid und Titanoxid unter tail-end Bedingungen feststellen.

Bereits einige Jahre nach der industriellen Einführung von Pd/Al₂O₃-Katalysatoren erfolgte der Übergang zu den auch heute noch in der front- und tail-end Hydrierung verwendeten promotierten Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysatoren.^[12] Bei einem Promotor handelt es sich um eine Substanz, die dem Katalysator während der Herstellung beigegeben wird. Der Begriff Promotor geht auf das lateinische „promovere“ zurück und bedeutet so viel wie „vorwärtsbewegen“, „erweitern“, bzw. „fördern“. Die Rolle von Promotoren beinhaltet die Erhöhung der Aktivität und Selektivität des Katalysators für eine bestimmte Reaktion. Dabei wird die katalytisch aktive Oberfläche des Katalysators so verändert, dass die möglichen Reaktionswege für die adsorbierten Moleküle, bei gleichzeitiger Dominanz einer ausgewählten Reaktion, minimiert werden. Die am weitesten verbreitete Art und Weise zwischen solchen Additiven zu differenzieren, ist sie als strukturelle oder bifunktionelle Promotoren zu beschreiben. Überwiegend kommen dabei strukturelle Promotoren zum Einsatz, da sie die Festkörperchemie der katalytisch aktiven Metalloberfläche beeinflussen und somit nicht an der eigentlichen katalytischen Reaktion beteiligt sind, es handelt sich um einen geometrischen Effekt. Dies ist zugleich auch der größte Unterschied in Bezug auf bifunktionelle Promotoren. Bei diesen spielt die Bindung zwischen adsorbierten Molekülfragmenten und Atomen des Promotors eine entscheidende Rolle, die elektronisch beeinflusst wird.^[72]

Der Einfluss von Silber auf die palladiumkatalysierte Selektivhydrierung von Acetylen wurde von Zhang et al.^[35] detailliert untersucht. Unter front-end Bedingungen wurden für den Pd-Ag/Al₂O₃-Katalysator deutlich höhere Ethylenselektivitäten als für den silberfreien Pd/Al₂O₃-Katalysator festgestellt. Die Aktivität nimmt hingegen ab. Als Ursache werden hierbei zwei

Effekte diskutiert. Zum einen ein geometrischer oder auch Ensemble Effekt genannt. Die Anzahl benachbarter Palladiumoberflächenatome nimmt durch die Zugabe von Silber ab, wodurch eine Mehrfachadsorption von Acetylen und die Bildung von Palladiumhydrid unterdrückt wird. Beide Phänomene führen zu einer gesenkten Ethanbildung aus der Totalhydrierung von Acetylen. Zum anderen wird auch ein elektronischer Effekt diskutiert, welcher die Adsorptionsstärke beeinflusst. Durch einen Ladungstransfer vom Silber in die freien 4d-Orbitale des Palladiums wird die Elektronendichte am Palladium erhöht. Hierbei spricht man von einem Ligandeneffekt. Acetylen und Ethylen sind schwächer an der Katalysatoroberfläche gebunden und die Desorption von Ethylen wird gefördert.^[73] XPS-^[35] und XANES-Untersuchungen^[73] untermauern die Vermutung des Ladungstransfers und geben einen Hinweis auf eine Legierungsbildung der beiden Metalle. Die DFT-Rechnungen von Sheth et al.^[39] bestätigen eine Abnahme der Adsorptionsenergie von Acetylen durch eine geänderte Adsorptionsstruktur des Acetylens an der Oberfläche, bedingt durch die Zugabe von Silber. Praserthdam et al.^[74] fanden in ihren katalytischen Untersuchungen unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Acetylen und Wasserstoff ähnliche Ergebnisse. Sie erklärten eine verringerte Ethanbildung durch einen verhinderten Wasserstofftransfer auf die Oberfläche des Trägermaterials, welcher für die Hydrierung von Ethylen zur Verfügung steht.

DFT-Rechnungen von Studt et al.^[75] belegen den positiven Einfluss von Silber über eine Berechnung der Adsorptionsenergien von Acetylen hin zu Ethan sowie der bei der schrittweisen Addition von Wasserstoff entstehenden Intermediate (Abbildung 2.12). An einer Pd-Ag(111)-Oberfläche liegt die Aktivierungsbarriere der Ethylenhydrierung E_{hyd2}^{Pd} energetisch höher als an einer Pd(111)-Oberfläche. Die Desorption von Ethylen ist somit an einer Pd-Ag(111)-Oberfläche begünstigt und die Hydrierung von Ethylen zu Ethan ist unwahrscheinlicher.

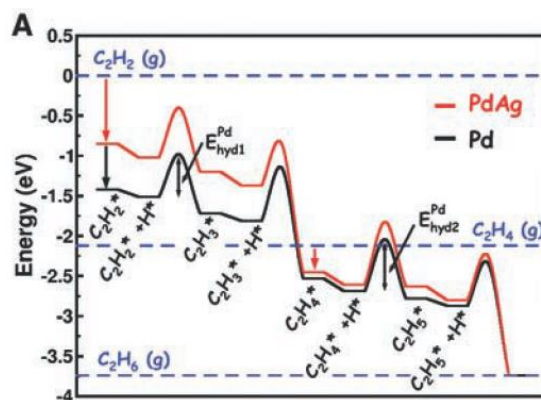


Abbildung 2.12: Über DFT-Rechnungen bestimmte Adsorptionsenergien von Acetylen und Ethylen an einer Pd(111)- und Pd-Ag(111)- Oberfläche.^[75]

Weitere experimentelle sowie theoretische Betrachtungen berichten über eine Anreicherung von Silber an der Oberfläche und eine Isolierung der Palladiumoberflächenatome. Grund hierfür ist die um etwa 28 kJ mol^{-1} niedrigere Segregationsenergie von Silber in Pd-Ag-Legierungen sowie die geringere Oberflächenspannung von Silber im Vergleich zu Palladium.^[76] Aufgrund der stärkeren Bindung von Wasserstoff an Palladium im Vergleich zu Silber kommt es in Anwesenheit von Wasserstoff zu einer Umstrukturierung der Oberfläche. Der Anteil an Palladiumoberflächenatomen steigt an, was Lovvik et al.^[77] als eine reverse Oberflächensegregation an Pd-Ag-Legierungen bezeichnen. Zhang et al.^[78] studierten den Einfluss von Silber und Gold abgeschieden auf einem 1.85 Ma.-% Pd/SiO₂-Katalysator. Mit zunehmender Bedeckung der Palladiumoberfläche wurde eine steigende Selektivität zu Ethylen und eine steigende Turnover-frequency (TOF) zu Acetylen beobachtet. Sie erklärten diese Erkenntnisse mit einem Übergang von stark gebundenem Acetylen hin zu einer schwach gebundenen π -Spezies. Kinetische Untersuchungen belegen eine Abnahme der Aktivierungsenergie von $12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den unpromotierten Katalysator zu $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den 1.85 Ma.-% Pd/SiO₂-Katalysator mit einem hohen Silberanteil. Mei et al.^[79] bekräftigen diese Studie über Monte-Carlo-Simulationen.

Die in dieser Arbeit verwendeten industriellen Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren bieten einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik. Die Katalysatoren B, C und D wurden in der Arbeit von Pachulski^[12, 80] umfassend charakterisiert und die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Es handelt sich hierbei um Schalenkatalysatoren mit einer Palladiumbeladung von etwa 0.035 Ma.-% und abweichenden Silberbeladungen. Katalysator D stellt eine silberfreie Variante von Katalysator C dar. Die beste Langzeitstabilität wurde hierbei für den Katalysator C gefunden, was mit einer sehr guten Verdünnung der Palladiumoberfläche durch Silber begründet wurde. Umfassende kinetische Untersuchungen an diesem Katalysator ergaben einen mechanismusbasierten Hougen-Watson-Ansatz.^[12, 81] Näheres hierzu wird in Abschnitt 4.1.3 erörtert.

Neben den industriell verwendeten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren werden in der Literatur noch weitere Systeme für die Selektivhydrierung von Acetylen beschrieben. Als Promotoren für die Palladiumkatalysatoren werden unter anderem die IB Metalle Kupfer^[40] und Gold^[82-83] sowie die Seltenerdmetalle Europium und Ytterbium beschrieben.^[84] Hochdurchsatzexperimente von Herrmann^[8] in einem 128-fach Monolithreaktor zeigten für die trimetallischen Systeme Pd-Ag-Mn/Al₂O₃ und Pd-Pt-Bi/Al₂O₃ die besten Selektivitäten bei hohen Acetylenumsätzen. Der Einfluss des Drittmetalls konnte von den Modellkatalysatoren auf relevante Schalenkatalysatoren übertragen werden. Aber auch die Verwendung von intermetallischen Pd-Ga-Phasen wurde ausgiebig von Armbrüster et al.^[85-89] untersucht. Die

Tabelle 2.1: Kenndaten der verwendeten industriellen Schalenkatalysatoren nach Pachulski et al. ^[12, 80].

Eigenschaft	Katalysator B	Katalysator C	Katalysator D
<i>Zusammensetzung</i>			
Pd [Ma.-%]	0.035	0.036	0.036
Ag [Ma.-%]	0.079	0.015	-
Al ₂ O ₃ [Ma.-%]	99.61	99.64	99.65
SiO ₂ [Ma.-%]	0.15	0.17	0.17
<i>CO-Chemisorption</i>			
n_{CO} [$\mu\text{mol}_{CO} \text{ g}_{Kat}^{-1}$]	0.45	0.09	0.65
Dispersität D [-]	0.15	0.08	0.22
$\bar{d}_{Pd,CO}$ [nm]	-	-	4.2
<i>BET-Oberfläche</i> [$\text{m}^2 \text{ g}_{Kat}^{-1}$]	6.7	12.2	12.2
<i>Porensystem</i>			
Total [ml g_{Kat}^{-1}]	0.435	0.450	0.450
Makroporen (> 50 nm) [ml g_{Kat}^{-1}]	0.435	0.391	0.391
Mesoporen (5 nm – 50 nm) [ml g_{Kat}^{-1}]	-	0.056	0.056
Microporen (< 5 nm) [ml g_{Kat}^{-1}]	-	-	-
Mittlerer Porenradius [nm]	113.8	85.8	85.8
Porosität ϵ [-]	0.65	0.65	0.65
<i>Pelletdimension</i>			
Form [-]	zylindrisch	zylindrisch	zylindrisch
Höhe [mm]	4.5	4.5	4.5
Durchmesser [mm]	4.5	4.5	4.5
Schalendicke [μm]	400	300	300

beobachteten Aktivitäten sind deutlich geringer im Vergleich zu Pd/Al₂O₃-Katalysatoren, allerdings werden höhere Ethylenselektivitäten beobachtet, was durch eine Isolierung der Palladiumoberflächenatome begründet wird. Eine aus wirtschaftlicher Sicht sehr interessante Studie präsentieren Studt et al. ^[75], die über DFT-Rechnungen die Adsorptionsenergien der Methylgruppe an verschiedenen palladiumhaltigen und palladiumfreien Legierungen bestimmten und diese gegen die jeweiligen Kosten der Metalle auftrugen (Abbildung 2.13). In Bezug auf die erwartete Aktivität, Selektivität und die Rohstoffpreise der Metalle kristallisierten sich vor allem Ni-Zn-Katalysatoren als sehr vielversprechend heraus. Erste experimentelle Untersuchungen zeigten eine deutlich geringere Ethanbildung im Vergleich

2.3. Schalenkatalysatoren in der heterogenen Katalyse

Die Anforderungen an industriell verwendete heterogene Katalysatoren sind sehr hoch. Neben den wichtigsten Eigenschaften wie Aktivität und Selektivität gibt es noch weitere Faktoren wie chemische und mechanische Stabilität, eine geeignete Form sowie die Standzeit, die zu beachten sind. All diese Faktoren besitzen einen enormen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des gesamten katalytischen Prozesses.^[96]

Grundsätzlich verwendet man in der chemischen Industrie für Reaktionen im Festbett Formkörper anstelle von pulverförmigen Katalysatoren, um den Druckverlust im Reaktor zu minimieren und das Wärmemanagement zu verbessern.^[96] Eine spezielle Form stellen dabei Schalenkatalysatoren dar, welche eingesetzt werden, um den Einfluss von Stoff- und Wärmetransport auf die Reaktion zu minimieren. Hierdurch lassen sich Umsatz und Selektivität steuern sowie ein Sicherheitsrisiko durch eine Hot-Spot-Bildung reduzieren. Ein Schalenkatalysator besteht aus einem porösen Trägermaterial vorzugsweise Aluminium- oder Siliziumoxid. Die Aktivkomponente ist nicht gleichmäßig über den Querschnitt des Trägers verteilt, sondern diese konzentriert sich meist in einer dünnen äußeren Schale, entsprechend ergibt sich der Name Schalen- bzw. egg-shell-Katalysator (siehe Abbildung 2.14b). Neben dem klassischen Schalenkatalysator gibt es noch weitere Möglichkeiten der Metallverteilung entlang des Trägermaterials. Je nach Anforderung an den Katalysator bedingt durch die Reaktion (Reaktionsnetzwerk, Kinetik, Stoff- und Wärmetransport) bzw. den Bedingungen unterscheidet man zwischen (siehe Abbildung 2.14):^[97]

- (a) *Durchgetränkten Katalysatoren.* Bevorzugt werden diese bei geringer katalytischer Aktivität und einer Vernachlässigung von Transportlimitierung verwendet. Roth et al.^[98] berichteten für die Dehydrierung von n-Dodecan über eine deutlich höherer Aktivität an durchgetränkten Pt/Al₂O₃-Katalysatoren im Vergleich zu Katalysatoren mit einer schalenähnlichen Verteilung.
- (b) *Schalenkatalysatoren.* Die Aktivkomponente ist hauptsächlich in einer dünnen Schicht an der äußeren Oberfläche der Trägerpellets angereichert. Diese Art der Verteilung ist besonders vorteilhaft im Falle von sehr schnellen Reaktionen, wenn die Aktivkomponente aufgrund von Diffusionslimitierung im Inneren des Katalysatorformlings nicht vollständig genutzt werden würde. Dadurch lässt sich die Menge an eingesetzter Aktivkomponente reduzieren. Weiterhin kann die Selektivität des Prozesses gesteigert werden, wie z. Bsp. für die Selektivhydrierung von Acetylen durch eine Unterdrückung von Folgereaktionen.

- (c) *Egg-white-Katalysatoren*. Die Aktivkomponente ist konzentriert auf einen Bereich zwischen Zentrum und äußerer Oberfläche des Katalysatorpellets. Die Verteilung, welche ein Intermediat zwischen (b) und (d) darstellt, ist besonders nützlich wenn z. Bsp. der Bereich des Pelletzentrums diffusionslimitiert ist und die äußere Oberfläche einer Vergiftung oder mechanischen Abrieb unterliegt.
- (d) *Egg-yolk-Katalysatoren*. Hierbei ist die Aktivkomponente im Kerninneren konzentriert. Katalysatoren dieser Art stellen eine vorteilhaftere Variante vom Typ (a) dar, wenn der äußere Bereich des Katalysators Katalysatorgiften und einem intensiven mechanischen Abrieb ausgesetzt ist, wie z. Bsp. in der Wirbelschicht.

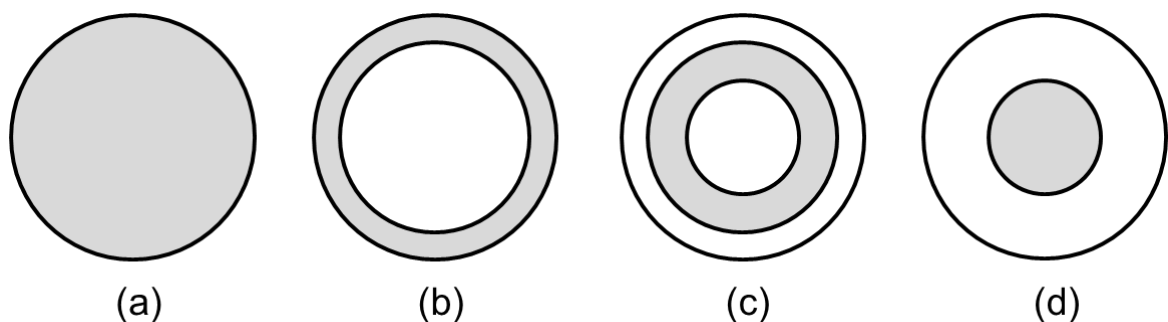


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der häufigsten Metallverteilungen (grau) entlang eines Trägermaterials (weiß): (a) durchgetränkter Katalysator, (b) Schalenkatalysator (egg-shell catalyst), (c) Egg-white-Katalysator und (d) Egg-yolk-Katalysator.^[97, 99]

Wie bereits oben gezeigt, werden Schalenkatalysatoren vorzugsweise eingesetzt, wenn aufgrund einer Diffusionslimitierung der Reaktion ein geringer Katalysatornutzungsgrad η vorliegt. Durch die schnellere Reaktion im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit würde das Edukt nicht bis in den Kern des Pellets eindringen können bevor es abreagiert. Die Aktivkomponente würde in diesem Bereich nicht ausreichend genutzt werden. Entsprechend lassen sich Kosten bei der Katalysatorherstellung durch eine geringere Beladung an Aktivkomponente sparen. Weiterhin sind die Aktivkomponenten im Kern eines Katalysatorpellets nur schwer zugänglich, was die Wiedergewinnung erschwert.^[100] Der Einfluss von Stofftransportphänomenen auf die Reaktion lässt sich über den Thiele-Modul Φ (2.8), eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis zwischen Reaktionsrate und Diffusionsgeschwindigkeit beschreibt, und den Katalysatornutzungsgrad η (2.9) ausdrücken. Für den Thiele-Modul besteht jeweils eine Abhängigkeit von der Reaktionsordnung m und der Katalysatorgeometrie.

$$\Phi = L_c \sqrt{\frac{k_s \cdot S_v}{D_{1,eff}}} \quad (\text{verallgem. } m=1) \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_s} = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (2.9)$$

Becker und Wie ^[101] zeigten über numerische Betrachtungen für eine bimolekulare Reaktion nach einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus, dass eine Egg-yolk Verteilung optimal bei kinetisch kontrollierten Reaktionen (kleines Thiele-Modul) ist, wie für die CO Oxidation an Platin unter Ausschluss von Stoff- und Wärmetransporteinflüssen ^[102]. Liegt hingegen eine Diffusionslimitierung, bzw. ein großes Thiele-Modul vor, so liefern Schalen- und Egg-white-Katalysatoren die beste Performance. Die Sonderstellung des Schalenkatalysators unter diesen Bedingungen wurde für die SO₂ Oxidation an Platin ^[103], die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin ^[104] sowie für enzymatische Reaktionen ^[105] nachgewiesen. Der Einfluss der Schalendicke bzw. Eindringtiefe der aktiven Komponente wurde von Haas et al. ^[106] am Beispiel der Selektivhydrierung von 1,3-Cyclooctadien bestimmt. Aufgrund von unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und Adsorptionskonstanten besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und den beobachteten Selektivitäten. Die Adsorptionskonstante des Hydrierproduktes Cycloocten ist deutlich kleiner als die des Eduktes, wodurch die Folgehydrierung unterdrückt ist. Kommt es in Folge einer Porendiffusionslimitierung zu einer Verarmung von 1,3-Cyclooctadien entlang der katalytisch aktiven Schicht, so steigt die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Cycloocten und die Reaktion mit dem nicht diffusionslimitierten Wasserstoff. Ein Selektivitätsverlust wird beobachtet. Durch eine geeignete Wahl an Schichtdicke und Wasserstoffpartialdruck zueinander kann die Folgehydrierung unterdrückt werden. Dieses Beispiel entspricht in etwa den Vorstellungen für die Selektivhydrierung von Acetylen. ^[10-11]

Für die Präparation von Schalenkatalysatoren gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann das Aktivmaterial auf einen inerten Träger aufgezogen werden ^[96] und zum anderen bieten sich verschiedenste Imprägniertechniken. Die entscheidenden Einflussfaktoren sind hierbei unter anderem das verwendete Trägermaterial bzw. dessen isoelektrischer Punkt, das Lösungsmittel, der pH-Wert der Lösung sowie die verwendete Säure bzw. Base, der verwendete Metallprecursor, die Einwirkzeit und die Trocknungsbedingungen. ^[97, 99, 107-110] In der Arbeit von Kyriopoulos ^[111] wurde eine weitere Variante am Beispiel der Präparation von Pd-Au/SiO₂-Schalenkatalysatoren vorgestellt. Hierbei wurden die Poren des inerten Trägerpellets mit der Precursorlösung gefüllt und der imprägnierte Formkörper in einen Überschuss einer NaOH-Lösung gegeben. Je nach Konzentration des Fällungsmittels lässt sich die Schalendicke einstellen.

Aus den oben genannten Gründen werden für den Fall der in dieser Arbeit betrachteten Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen überwiegend Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren verwendet, wodurch sich die Folgehydrierung zu Ethan unterdrücken lässt.

2.4. Untersuchung von industriellen Schalenkatalysatoren im Labormaßstab

In heterogen katalysierten Prozessen wie zum Beispiel der Acetoxylierung von Ethylen zu Vinylacetat ^[112] und der Selektivhydrierung von Acetylen ^[80] kommen sehr häufig Schalenkatalysatoren zum Einsatz. Oftmals handelt es sich um Reaktionen mit starker Wärmetönung, die nach einem komplexen Reaktionsnetzwerk, bestehend aus Parallel- und Folgereaktionen, ablaufen. Für die reaktionstechnische Beschreibung muss der Einfluss der inneren Diffusion im Zusammenhang mit der Schalendicke auf Aktivität und Selektivität berücksichtigt werden. Mit Hilfe von Schalenkatalysatoren lassen sich im Falle der Selektivhydrierung von Acetylen Folgereaktionen wie die Hydrierung von Ethylen zu Ethan unterdrücken und die Selektivität zum Wunschprodukt Ethylen steigern.

Die Katalysatorentwicklung für neue Prozesse oder die Verbesserung bereits bestehender katalytischer Systeme kann in eine Vielzahl von Einzeloperationen unterteilt werden (siehe Abbildung 2.15). Dieser Prozess erstreckt sich von der ersten Idee über die Präparation, die Testung möglicher Katalysatoren, die Erschließung des Reaktionsnetzwerkes sowie kinetische Studien und Langzeittests bis hin zum Scale-up eines neuen oder modifizierten Prozesses auf den industriellen Maßstab. ^[113]

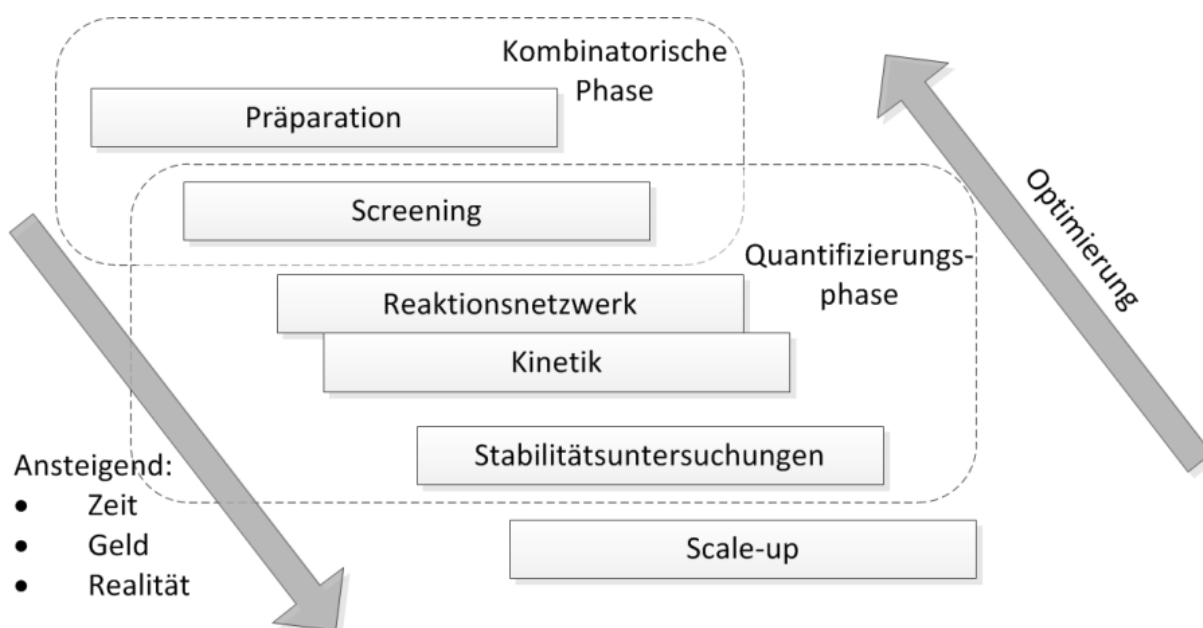


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Abläufe während der Katalysatorentwicklung. ^[113]

Kommerziell verwendete Schalenkatalysatoren sind aufgrund ihrer langjährigen Anwendung bereits sehr hoch entwickelt und optimiert. Weitere Umsatz- sowie Selektivitätssteigerungen bewegen sich deshalb im Bereich von wenigen Prozentpunkten. Optimierte Systeme müssen aufgrund dessen reproduzierbar und präzise sowie unter ähnlichen Strömungsbedingungen wie im industriellen Einsatz getestet werden können.

Im Labormaßstab werden Schalenkatalysatoren sehr oft in zerkleinerter Form angewendet, um die Kosten durch den Katalysatorverbrauch und die Eduktströme zu senken. Beachten muss man allerdings, dass dadurch nicht nur die Geometrie des Katalysatorformlings sondern auch die Schale zerstört und somit der Stofftransport und der konduktive Wärmetransport sowie der konvektive Wärmeabtransport verändert wird. Um aussagekräftige und scale-up-fähige Katalysatortests durchführen zu können, ist eine Testung der Katalysatoren mit intakter Schale notwendig. Dabei sind die Konzeption und der Ablauf eines geeigneten Reaktorsystems entscheidend. Neben einem einfachen und kostengünstigen Aufbau sollte der Reaktor vor allem eine gradientenfreie Betriebsweise ermöglichen. Dies bedeutet die Gewährleistung von Isothermie und die Minimierung von Stoff- und Wärmetransportwiderständen ^[114], was einer Serie von infinitesimal kleinen, kontinuierlich betriebenen, idealen Rührkesseln (CSTR) gleich kommt. Im Labormaßstab werden oftmals integral betriebene Festbettreaktoren für die Untersuchung von intakten Schalenkatalysatoren verwendet. Allerdings gilt es dabei u. a. den Einfluss von Wandeffekten und axialer Rückvermischung zu beachten.^[115] Es wird postuliert, dass diese Effekte durch eine Auslegung des Reaktors mit einem 10-fachen Durchmesser ^[116-117] und der 30-fachen Länge ^[115-116] im Vergleich zum Durchmesser des Katalysatorformkörpers vernachlässigt werden können. Um ideale Bedingungen zu ermöglichen, benötigt man schätzungsweise 3000 Katalysatorpellets, was bei einer typischen Masse für industriell eingesetzte Pellets von etwa 0,1 g pro Pellet einen Einsatz von 300 g Katalysator pro Versuch ergibt. Entsprechend hoch sind die Kosten für das Katalysatorscreening durch hohe Eduktströme und einen hohen Katalysatorverbrauch anzusetzen. Weiterhin führen die beträchtlichen Reaktorausmaße ab einer mittleren Reaktionsenthalpie von $\pm 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu einem nicht-isothermen Verhalten in axialer sowie radialer Auslenkung des Reaktors bis hin zu einer Ausbildung von Hot-Spots.^[118-119] Der Einfluss von Temperaturgradienten im Katalysatorbett lässt sich durch den Einsatz von inertem Verdünnungsmaterial verringern, jedoch ist hierfür eine starke Verdünnung und ein speziell abgepasstes Verdünnungsprofil nötig.^[120]

Ausgehend von dieser Problemstellung entwickelten Temkin und Kul'kova ^[116] ein Reaktorsystem, den sogenannten TEMKIN-Reaktor. Dieses Reaktorprinzip zeichnet sich durch eine strukturierte Anordnung der Festbettschüttung aus. Dabei befinden sich Katalysatorpellet

und Inertpellet jeweils abwechselnd wie an einer Perlenschnur aufgereiht in einem Rohr (siehe Abbildung 2.16a). Die Abmessungen des Rohres sind so gewählt, dass sich nur ein dünner Spalt zwischen Reaktorwand und Katalysatorformling ergibt, was zu einer sehr guten An- und Umströmung der Katalysatoroberfläche und zu guten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften führt. Durch die alternierende Reihenfolge von Inertkörpern, deren Form angepasst ist, und Katalysatorpellets kann eine axiale Rückvermischung verhindert werden. Des Weiteren wird das Potential der Hot-Spot-Bildung bei stark exothermen Reaktionen durch den ausbleibenden direkten Kontakt der Katalysatorpellets untereinander herabgesenkt. Temkin und Kul'kova postulieren für diese Abfolge von Katalysator und Inertmaterial das Verweilzeitverhalten eines PFR, analog einer Rührkesselkaskade. Unter diesen Annahmen reichen bereits 30 bis 50 solcher Katalysatorpellet-Inertmaterial-Einheiten aus, um ein sehr enges Verweilzeitverhalten zu erreichen.^[116] Weiterhin wird angenommen, dass die bekannten Probleme eines Festbettreaktors wie Wandeffekte, axiale Rückvermischung durch Wirbelbildung und Kanalbildung vernachlässigt werden können.^[115, 117, 121] Durch den engen Spalt zwischen Reaktorwand und Formling und den schmalen Grenzfilm wird der Wärmetransport zusätzlich verbessert. Strömungssimulationen mittels FVM (Finite-Volumen-Methode)^[122] und FEM (Finite-Elemente-Methode)^[123] aus dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.2) legen aber die Schwachstellen dieser originalen Version dieses Reaktortyps offen. Durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Spalt kommt es im Falle von zylindrischen Katalysatorpellets zur Ausbildung von Totzonen an der Rückseite des Formlings bzw. an den Kontaktpunkten. Daraus folgen Konzentrationsgradienten in diesem Bereich. Hier kann nicht mehr von einem ideal durchmischten System ausgegangen werden.

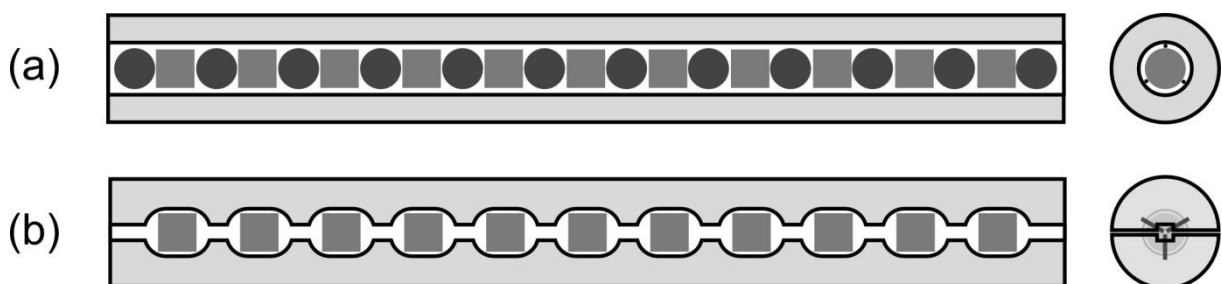


Abbildung 2.16: Schematischer Querschnitt der zwei verschiedenen TEMKIN-Reaktoren inklusive zylindrische Katalysatorpellets (grau), Inertpellets (dunkelgrau) und der Reaktorkörper (hellgrau): (a) originaler TEMKIN-Reaktor von TEMKIN und Kul'kova^[116], (b) der in dieser Arbeit entwickelte und verwendete Advanced TEMKIN-Reaktor^[124-125].

Ein optimiertes Reaktordesign wurde 2006 von Arvindan et al. ^[122] in Bezug auf das Katalysatorscreening von kugelförmigen Pd-Au/SiO₂-Katalysatoren für die Vinylacetatsynthese patentiert. Der Katalysator befindet sich hierbei in einzelnen Kavitäten, welche über enge Kanäle miteinander verbunden sind. Über Federn werden die hier verwendeten kugelförmigen Katalysatorpellets in der Mitte der Kavität platziert, wodurch sich ein schmaler Spalt zwischen der Reaktorwand und dem Formkörper ergibt und dieser mit hoher Geschwindigkeit durch das Reaktionsgas durchströmt wird. Mittels FVM-Strömungssimulationen konnte auch hier eine sehr enge Verweilzeitverteilung nachgewiesen werden. Allerdings verbreitert sich, anders als von Temkin et al. ^[116] postuliert, die Verweilzeitverteilung mit steigender Pelletzahl. Nachteilig an diesem System sind der relativ aufwendige Aufbau der Abstandhalter, der hohe Arbeitsaufwand in der Fertigung und der direkte Kontakt der Katalysatorkugeln mit dem Metall des Moduls. Eine konsequente Weiterentwicklung stellt das Gebrauchsmuster der Süd-Chemie AG ^[126-127] und der Arbeitsgruppe von Prof. Claus ^[128] aus dem Jahr 2010 dar. Der schematische Aufbau des Advanced TEMKIN-Reaktors, welcher in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Abbildung 2.16b dargestellt.

2.5. Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren

Eines der Hauptprobleme der heterogenen Katalyse in der Praxis ist die Desaktivierung der Katalysatoren. Darunter versteht man die Abnahme der Aktivität eines Katalysators mit fortschreitender Reaktionsdauer bzw. Standzeit im Prozess. ^[129] Sehr häufig ist dieser Vorgang von einem Selektivitätsverlust begleitet. In günstigen Fällen wie der Ammoniaksynthese verläuft die Aktivitätsabnahme sehr langsam, wobei hier Katalysatorstandzeiten von bis zu 10 Jahre erreicht werden. Im Kontrast dazu stehen Crackingkatalysatoren mit Standzeiten von wenigen Sekunden, wie z. Bsp. beim Fluid Catalytic Cracking (FCC). ^[130] In der chemischen Industrie erfordert die Desaktivierung einen Wechsel des Katalysators in regelmäßigen Abständen, was mit Produktionsausfällen und zusätzlichen Kosten für eine neue Katalysatorcharge einhergeht. Um die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses zu erhöhen und der Desaktivierung entgegen zu wirken, ist ein Verständnis der ablaufenden Desaktivierungsmechanismen unausweichlich. Die Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren findet parallel zur gewünschten Reaktion statt und ist physikalischer oder / und chemischer Natur. Die zur Desaktivierung führenden Vorgänge lassen sich teilweise verlangsamen oder einige ihrer Konsequenzen verhindern, sind aber in der Regel nicht vermeidbar. ^[129]

Die Hauptgründe für die beobachtete Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren sind schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt. Dabei handelt es sich um die Vergiftung der katalytisch aktiven Oberfläche, die Bildung von Ablagerungen (Fouling), thermische (Sinterung) sowie mechanische Einflüsse und Leaching.^[131-132]

Ein Desaktivierungsmechanismus stellt die Vergiftung dar, sie ist definiert als die starke Adsorption von Verunreinigungen im Feed. Streng genommen können allerdings auch Reaktanden und Produkte als Katalysatorgift wirken, indem sie die Aktivzentren für Edukte blockieren, was allerdings als Konkurrenzadsorption bezeichnet wird.^[131-132] Eine der häufigsten Katalysatorgifte in metallkatalysierten Prozessen sind Schwefelverbindungen, wie z. Bsp. bei der Methanisierung, dem Steamreforming, Hydrierungen und selbst in der Hydrodesulfurierung (HDS). Im Kontext dieser Arbeit ist die Blockierung von Aktivzentren durch Acetylen in der Epoxidierung von Ethylen an geträgerten Silberkatalysatoren zu nennen.^[133] Um den Einfluss der Vergiftung zu reduzieren, bietet es sich an vor der Katalysatorschüttung eine Adsorber- oder Opfer-Schüttung einzubauen^[134], oder das Katalysatorgift durch einen zusätzlichen Prozess zu entfernen, wie in der Aufbereitung des C₂-Schnittes aus dem Naphtha-Steamcracker durch die Selektivhydrierung von Acetylen.

Eine der häufigsten Ursachen der Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren bei der Reaktion in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen ist die Bildung von kohlenstoffreichen Ablagerungen (Fouling), welche die katalytisch aktive Oberfläche bedecken und die Poren des Katalysators verschließen. Im Falle der Chemisorption von Kohlenwasserstoffen oder Koks auf der katalytisch aktiven Oberfläche lässt sich das Fouling auch als

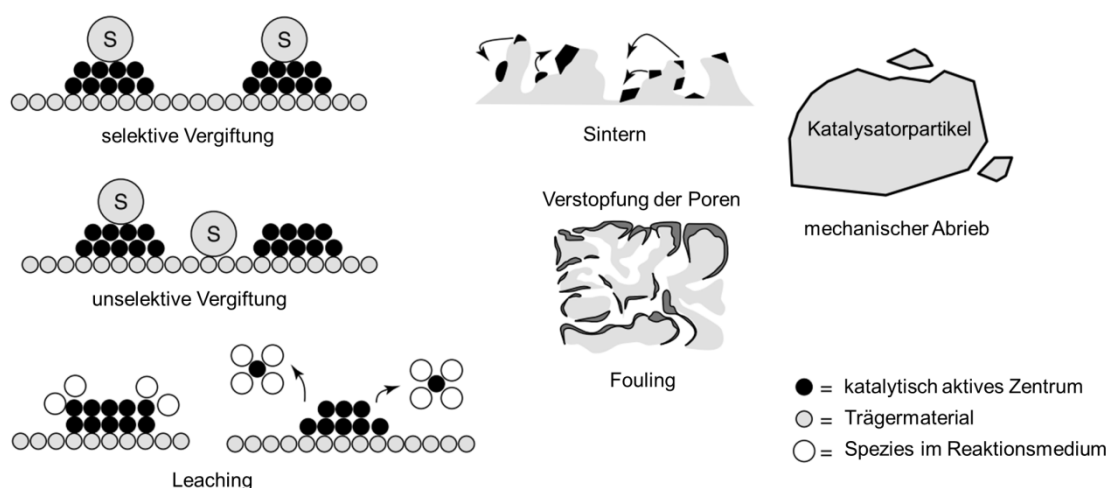


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der fünf wichtigsten Desaktivierungsmechanismen in der heterogenen Katalyse: selektive sowie unselektive Vergiftung, Sinterungsprozesse, mechanischer Abrieb, Leaching und Verstopfung der Poren durch Fouling.^[131-132]

Katalysatorvergiftung verstehen. Im fortgeschrittenen Stadium kann das Fouling zu einem Zerfall der Katalysatoren oder zu einem Verschluss von Reaktorbereichen führen. Die Bildung der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen ist dabei stark von den verwendeten Katalysatoren, den Reaktionsbedingungen, aber auch der Reaktion selbst abhängig. Vorzugsweise lässt sich die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe analog einer Polymerisation verstehen, welche über einen Carbenium-Mechanismus abläuft und durch die Anwesenheit saurer Zentren begünstigt wird.^[133] Im Falle der Selektivhydrierung von Acetylen verwendet man $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial, um die Anzahl Brönsted-saurer Zentren zu minimieren. Die Akkumulation von Kohlenwasserstoffen und Koks in den Poren führt zu einer Verringerung des Porenquerschnittes und damit zu einem steigenden Einfluss von Stofftransportwiderständen. Aber auch die Bildung und Ablagerung von Kohlenstoff bzw. Koks wie z. Bsp. beim Cracken von hochsiedenden Erölfraktionen ist zu erwähnen. In Analogie zu der allgemeinen Einteilung von Boudart^[135] in struktursensitive und strukturinsensitive katalytische Reaktionen lassen sich laut Menon^[136] auch katalytische Reaktionen, welche von einer Kohlenwasserstoff- oder Koksbildung begleitet werden, in koksensitive oder koksinsensitive Reaktionen unterteilen. Kommt es zu einem Aktivitätsverlust bedingt durch Ablagerungen, wie beim FCC, so spricht man von koksensitiven Reaktionen. Entstehen jedoch reaktive Kokspezies auf der katalytisch aktiven Oberfläche, welche durch Reaktion mit Wasserstoff oder anderen gasförmigen Reaktanden die Oberfläche relativ schnell wieder verlassen, so spricht man von koksinsensitiven Reaktionen, wie der Fischer-Tropsch-Synthese oder der Methanolsynthese.^[133] Die Ablagerungstendenz von Koks und höheren Kohlenwasserstoffen lässt sich durch die Zugabe von Wasserdampf verringern.^[134]

Weiterhin sind thermische Effekte zu nennen. Hierbei kommt es durch örtliche Überhitzung oder durch eine hohe Temperaturbelastung über längere Zeiträume zu einem Sintern der Partikel, was mit einem Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche einhergeht. Die Temperatur, ab der eine Mobilität kleiner Partikel beobachtet werden kann, wird durch die Tamman-, dem 0.5-fachen der Schmelztemperatur, oder Hüttig-Temperatur-, dem 0.3-fachen der Schmelztemperatur, indiziert. Bei Erreichen der Hüttig-Temperatur werden Atome an Defektstellen mobil, erreicht man die Tamman-Temperatur werden auch Bulkatome mobil.^[131] Die Hüttig-Temperatur für Palladium liegt bei 548 °C, für Palladiumoxid bei 307 °C und für Silber stellt man eine Hüttig-Temperatur von 370 °C fest. Für die verwendeten Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen bedeutet dies eine sukzessive Sinterung der Metallpartikel während der Regeneration bei Temperaturen von rund 500 °C an Luft, um die abgeschiedenen Kohlenstoffablagerungen zu entfernen. Eine allgemeine Gegenmaßnahme ist eine künstliche Alterung der Katalysatoren vor dem Einsatz

im Prozess. Damit lässt sich eine konstante Aktivität über einen längeren Zeitraum erreichen.^[134]

Vor allem für Reaktionen in flüssiger Phase, in korrosiven Medien oder bei der Heterogenisierung homogener Katalysatoren spielt das Leaching eine wichtige Rolle. Aber auch während heterogenkatalysierten Gasphasenreaktionen kann es durch die Bildung volatiler Verbindungen des Aktivmaterials mit Edukten oder Verunreinigungen zum Austrag von Aktivkomponenten kommen und somit zu einer Absenkung des beobachteten Umsatzes.^[131, 134] Ein Beispiel ist die palladiumkatalysierte Acetoxylierung von Ethylen zu Vinylacetat-Monomer. In der Arbeit von Schulz^[128] konnte eine Bildung und der Austrag von wasserlöslichen Palladium- und Goldspezies nachgewiesen werden.

In Bezug auf die in dieser Arbeit betrachtete Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren ist die Bildung und Abscheidung von höheren Kohlenwasserstoffen, auch Grünöle genannt, und von Koks auf dem Katalysator als wichtigster Desaktivierungsmechanismus zu nennen.^[41, 53, 137] Laut Ahn et al.^[52] verläuft die Desaktivierung in 3 Phasen: In Phase I lagern sich große Mengen an 1,3-Butadien und Butenen an der Katalysatoroberfläche ab, die in Phase II zu Grünölen polymerisieren und auf das Trägermaterial wandern. Durch eine Blockierung der Aktivzentren wird in Phase III die Aktivität der Katalysatoren deutlich gesenkt. Die Auswirkungen auf die Aktivität und die beobachteten Selektivitäten sowie die auftretenden Stofftransportphänomene sind in Abschnitt 5.3 näher beleuchtet. Als Folge der auftretenden Desaktivierung müssen die Katalysatoren etwa alle 6 Monate regeneriert werden. Die desaktivierten Katalysatoren werden bei maximal 500 °C in Luft behandelt, um die Kohlenwasserstoffablagerungen ab zu brennen.^[12] Die thermische Belastung während dieses Prozesses führt zu einer Sinterung der Metallpartikel und zu einem Verlust an Aktivität. Entsprechend müssen die Katalysatoren nach etwa 5 bis 7 Jahren ausgewechselt werden. Gelingt es also die Desaktivierung durch die Bildung von Grünölen und Koks zu verlangsamen, so können auch die Katalysatorstandzeiten im Prozess verlängert und damit Wirtschaftlichkeit verbessert werden.

3. Experimentelle Durchführung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Katalysatorpräparation, der Katalysatortestung sowie mit dem verwendeten Reaktor und dem zugehörigem Setup. Des Weiteren werden die durchgeführten Charakterisierungsmethoden näher beleuchtet.

3.1. Katalysatorpräparation

Für die Präparation von Schalenkatalysatoren wurde ein Präparationstand aufgebaut, dieser ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die zu imprägnierenden Trägerpellets befinden sich in einem Glaskolben der über einen Motor und einem Dimmer mit variierenden Geschwindigkeiten rotiert. Über einen Sprühkopf wird die Imprägnierlösung auf das Trägermaterial aufgetragen, wobei Druckluft mit einem veränderbaren Vordruck zur Einstellung des Sprühbildes dient. Das Volumen sowie die Auftragsgeschwindigkeit werden über eine Spritzenpumpe kontrolliert.

Dimmer zur Einstellung
der Drehgeschwindigkeit
des Motors

Druckluftregler für die
Druckluftzuleitung

Glaskolben befestigt an
einem Motor, Anstell-
winkel verstellbar

Sprühkopf befestigt an
einem Schwanenhals

Spritzenpumpe

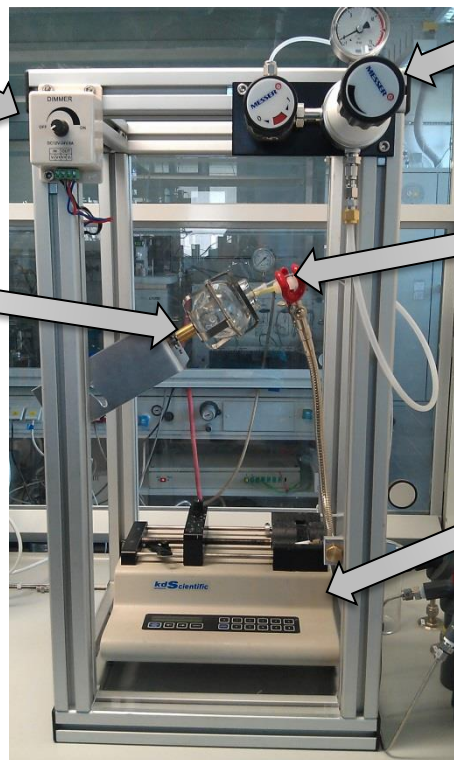


Abbildung 3.1: Foto des Präparationsstandes, inklusive Beschriftung der einzelnen Komponenten.

Der Ablauf der Präparationsroutine ist in Abbildung 3.2 zusammengefasst. Etwa 17 g (ca. 20 ml Schüttvolumen) des Trägermaterials werden in einem 100 ml Glaskolben vorgelegt. Hierbei handelt es sich um zylindrische Pellets aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Dimension von

4.5 mm x 4.5 mm, welche von industrieller Relevanz sind. Gemäß der gewünschten Palladium- und Silberbeladungen der Schalenkatalysatoren wurde eine Imprägnierlösung aus einer PdNO_3 -haltigen Stammlösung (9.88 Ma.-% Pd, $98.1 \text{ g l}^{-1} \text{ HNO}_3$, 1.2391 g ml^{-1} Heraeus) und AgNO_3 (99.9995 % metal basis, Alfa Aesar) hergestellt. Mit Salpetersäure ($1 \text{ mol l}^{-1} \pm 0.2 \%$, Carl Roth) wurde der pH-Wert der Imprägnierlösung auf 1 eingestellt, um ein Ausfallen von Palladium zu verhindern und entsprechend des isoelektrischen Punktes des verwendeten Trägermaterials $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Flüssigkeitsaufnahme in die Poren zu ermöglichen. Die Precursorlösung wird auf die Trägerpellets, welche mit 40 rpm im Glaskolben umgewälzt werden, via Sprühimprägnierung aufgetragen. Über die Spritzenpumpe wurde eine Förderrate von $500 \mu\text{l min}^{-1}$ eingestellt. Für die Zerstäubung der wässrigen Precursorlösung wurde ein Luftstrom mit einem Vordruck von 1 bar gewählt. Standardmäßig wurden 40 % des über Hg- Porosimetrie bestimmten Porenvolumens ($V_{\text{Pore}} = 0.51 \text{ ml g}^{-1}$) aufgetragen, um eine Schalendicke von rund $300 \mu\text{m}$ einzustellen. Anschließend wurden die imprägnierten Pellets 15 min lang im Luftstrom bei Raumtemperatur getrocknet, bevor bei 90°C und 20 rpm im Luftstrom mit einer Heißluftpistole getrocknet wurde. Die Trocknung der bewegten Pellets im Luftstrom ist einem fluidized-bed Trockner nachempfunden und ist entscheidend für die Ausbildung einer gleichmäßigen Schalendicke sowie einer homogenen Färbung der Katalysatoren.^[111] Durch eine Kalzinierung über drei Stunden in Luft bei 500°C (Heiz- und Abkühlrate: 4 K min^{-1} , 170 Nml min^{-1} Luft) werden die aufgebrachten Nitrate in die Oxide überführt.

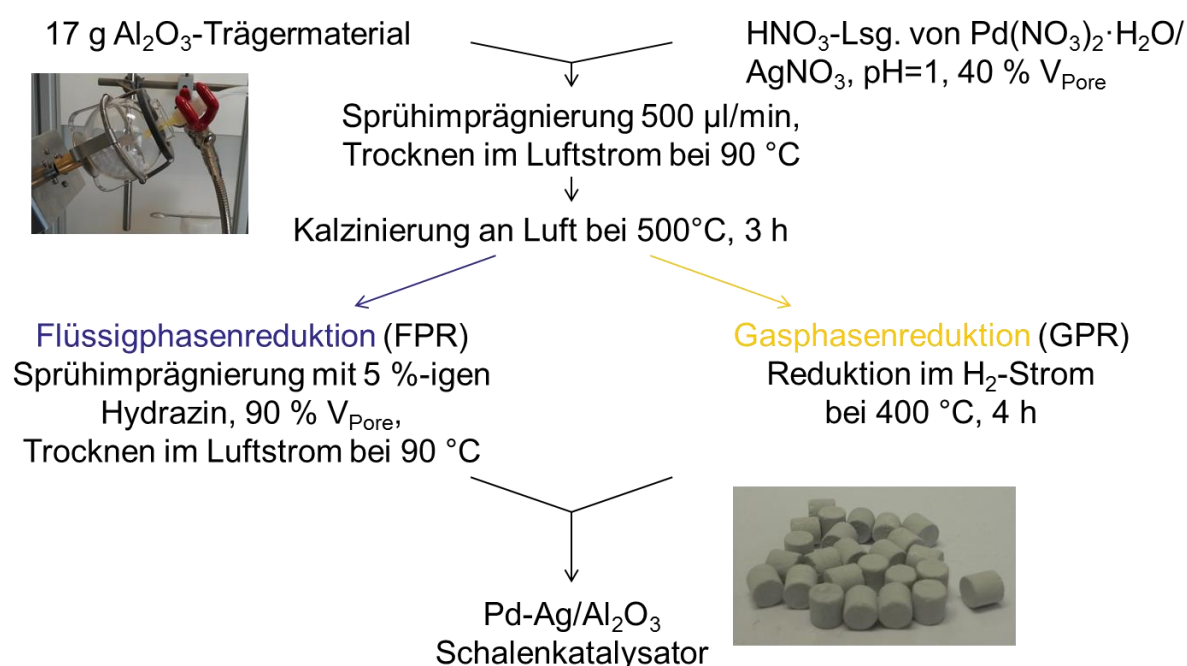


Abbildung 3.2: Schematischer Ablauf der Präparation von Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren.

Die Reduktion wurde auf zwei Arten durchgeführt. Zum einen wurde eine Flüssigphasenreduktion (FPR) durchgeführt, zum anderen wurden die Metalloxide in der Gasphase reduziert (GPR).

Für die FPR wurden die kalzinierten Katalysatorpellets in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und erneut in dem oben gezeigten Präparationsstand (Abbildung 3.1) eingebaut. Die Reduktion wurde mit einer wässrigen 5 %-igen Hydrazinlösung (aus 64 %-igen bis 65 %-igen Hydrazin, Sigma Aldrich) durchgeführt. Über eine Sprühimprägnierung wurden 90 % des Porenvolumens mit einer Förderrate von $500 \mu\text{l min}^{-1}$ aufgetragen. Anschließend wurde der reduzierte Schalenkatalysator wie oben beschrieben bei Raumtemperatur und im 90°C warmen Luftstrom getrocknet.

Die GPR wurde direkt im Anschluss an die Kalzinierung ebenfalls in einem Formierreaktor durchgeführt. Die Probe wurde im 100 Nml min^{-1} Wasserstoffstrom (H_2 N50, Air Liquide) mit 3.2 K min^{-1} auf 400°C aufgeheizt und diese Temperatur für vier Stunden gehalten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte im Wasserstoffstrom innerhalb von zwei Stunden.

Die Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen sowie mit variierenden Schalendicken wurden jeweils nach FPR reduziert.

Die folgenden Tabellen Tabelle 3.1 bis Tabelle 3.3 fassen die wichtigsten Präparationsparameter der in dieser Arbeit präparierten und untersuchten Katalysatoren zusammen.

Tabelle 3.1: Präparationsparameter der Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren aus Abschnitt 5.5.1.

Katalysator	Pd [Ma.-%]	Ag [Ma.-%]	V_{pore} Imprägnierung [%]	Kalzinierung	Reduktionsmittel
FPR	0.035	0.015	40	Luft 500°C , 5 h	5 %-iges Hydrazin
GPR	0.035	0.015	40	Luft 500°C , 5 h	Wasserstoff 400°C , 4 h

Tabelle 3.2: Präparationsparameter der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis aus Abschnitt 5.5.2.

Katalysator	Pd [Ma.-%]	Ag [Ma.-%]	V _{Pore} Imprägnierung [%]	Kalzinierung	Reduktionsmittel
(a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃	0.035	-	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃	0.035	0.002	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.009	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.015	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.035	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.083	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.142	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
(h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃	0.035	0.674	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin

Tabelle 3.3: Präparationsparameter der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken aus Abschnitt 5.5.3.

Katalysator	Pd [Ma.-%]	Ag [Ma.-%]	V _{Pore} Imprägnierung [%]	Kalzinierung	Reduktionsmittel
205 µm	0.035	0.015	20	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
319 µm	0.035	0.015	40	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
948 µm	0.035	0.015	80	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin
durchgetränkt	0.035	0.015	100	Luft 500 °C, 5 h	5 %-iges Hydrazin

3.2. Reaktionstechnische Untersuchung

Die reaktionstechnische Untersuchung der präparierten sowie industriellen palladiumhaltigen Schalenkatalysatoren wurde im Advanced TEMKIN-Reaktor durchgeführt. Der folgende Abschnitt beschreibt die experimentelle Durchführung, die Versuchsanalytik sowie die Berechnung von Umsatz X und der Selektivitäten S .

3.2.1. Katalysatorscreening im Advanced TEMKIN-Reaktor

Das Fließbild des verwendeten Advanced TEMKIN-Reaktors ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Auf die Geometrie und den Aufbau der einzelnen Module wird in Abschnitt 5.1.1 näher eingegangen. Wasserstoff (H_2 N50, Air Liquide), Argon (Ar N50, Air Liquide) und das verwendete Prüfgas (siehe Tabelle 3.4, Air Liquide) werden über Mass Flow Controller (MFC, Bronkhorst) gefördert. Das eingesetzte Prüfgas ist industriellen tail-end Bedingungen nachempfunden, wobei Acetylen und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis und ein Überschuss an Ethylen eingesetzt werden. Propan dient hierbei als interner GC-Standard. Der Advanced TEMKIN-Reaktor befindet sich in einem beheizbaren Umluftofen, dessen Temperatur 5 K unterhalb der Reaktortemperatur liegt. Die Leitungen, das 6-Port-Ventil (Vici) zur Probennahme sowie das 6-Wege-Mehrportventil (Vici) und der Vordruckregler (Bronkhorst) wurden auf 80 °C beheizt, um ein Auskondensieren von Grünölen zu vermeiden. Die Reaktortemperatur wurde für die Testung der industriellen Schalenkatalysatoren elektrisch über Heizpatronen und für die eigens präparierten Schalenkatalysatoren über ein Thermostat mit einer Glycerol-Wasser-Mischung realisiert. Der Aufbau der Heizblöcke ist in der Arbeit von Schulz ^[128] näher beschrieben. Eine GC-Probe des Reaktionsgases kann vor oder nach dem Reaktor bzw. zwischen den einzelnen Modulen über das 6-Port-Ventil abgegriffen, in die GC (siehe Abschnitt 3.2.4) injiziert und alle 15 min analysiert werden. Die Steuerung und Überwachung der gesamten Anlage erfolgte mit einer auf Visual Basic basierenden Steuerungssoftware. Weiterhin wurde permanent Gas aus dem Umluftofen abgesaugt und mit einem Gasanalysator PEX 3000 auf den Anteil brennbarer Bestandteile hin untersucht. Wird eine Grenze von 1 Vol.-% an brennbaren Bestandteilen überschritten, so wird die Gasversorgung über ein Magnetventil unterbrochen.

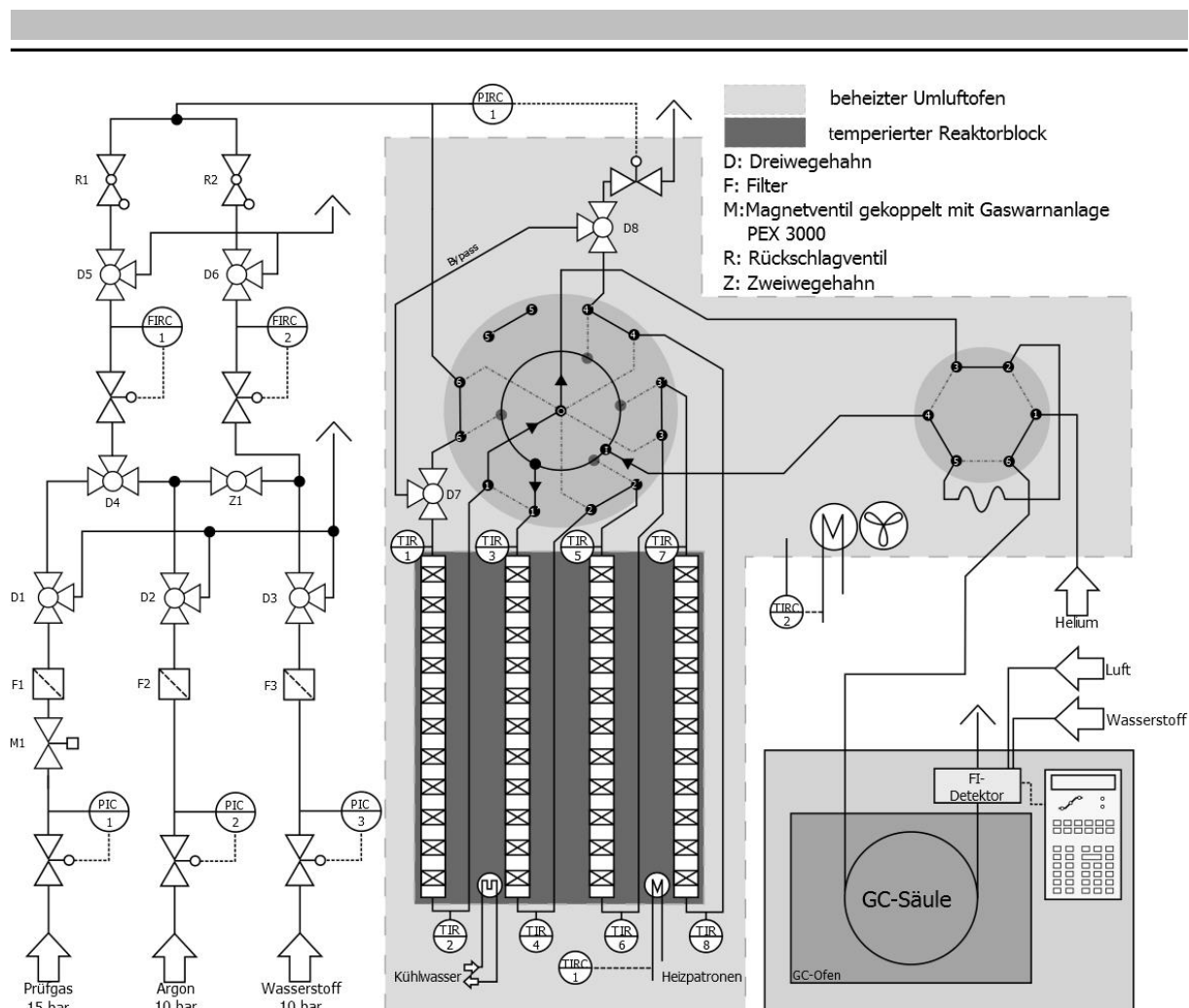


Abbildung 3.3: Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[124-125])

Tabelle 3.4: Bestandteile und jeweilige Volumenanteile des acetylenhaltigen Prüfgasgemisches, tail-end Bedingungen nachempfunden.

Bestandteile	Volumenanteil [Vol.-%]
Acetylen N26	1
Argon N50	Rest
Ethylen N30	30
Propan N25	1
Wasserstoff N50	1

Pro Modul wurden jeweils 10 Katalysatorpellets eingebaut. Die erste Kavität wurde je mit einem Inertpellet derselben Größe gefüllt, um für konstante Strömungs- und Temperaturbedingungen an den folgenden Formkörpern zu sorgen. Die Katalysatoren wurden

vor jedem Test in-situ im 100 Nml min^{-1} Wasserstoffstrom eine Stunde bei 100°C reduziert (Heizrampe 1 K min^{-1}) und unter Wasserstoffatmosphäre auf die gewählte Reaktionstemperatur abgekühlt, bevor sich eine 10-stündige Einlaufphase bei Standardbedingungen von 45°C , 10 bar Überdruck und einer Katalysatorbelastung (*GHSV*, Gaseous Hourly Space Velocity) von 4000 h^{-1} für die industriellen Schalenkatalysatoren Kat B, Kat C und Kat D anschloss. Abweichend zur Untersuchung der industriellen Katalysatoren wurde die Reaktionstemperatur für die eigens präparierten Schalenkatalysatoren auf 30°C abgesenkt. Weiterführend wurden zur Aktivitätsmessung und Aufnahme eines Selektivitäts-Umsatz-Verlaufes standardmäßig Proben nach den Modulen 1 bis 4 und zusätzlich nach Modul 1 bei 6000 h^{-1} und nach Modul 4 bei 2000 h^{-1} jeweils über zwei Stunden aufgenommen. Darauf folgte eine Variation der Reaktionstemperatur bei 10 bar Überdruck und 4000 h^{-1} , um eine verstärkte Grünöl- und Koksbildung sowie die damit verbundene Desaktivierung zu provozieren. Die Reaktortemperatur wurde bei der Untersuchung der industriellen Schalenkatalysatoren schrittweise von 45°C über 50°C , 55°C und 60°C auf 70°C angehoben und diese jeweils für zwei Stunden gehalten. Für die Testung der eigens präparierten Schalenkatalysatoren ergibt sich eine Sequenz von 30°C auf 60°C über 35°C , 40°C , 45°C , 50°C und 60°C . Die mittlere Reaktortemperatur wird aus dem Mittelwert der Temperaturelemente 1 bis 8 an den jeweiligen Reaktorein- und ausgängen berechnet. Anschließend wurden bei jedem Versuch unter Verwendung des 6-Wege-Mehrportventils 4 Bypassmessungen durchgeführt.

3.2.2. Prüfen auf äußere Transportlimitierung

Für die experimentelle Überprüfung auf äußere Transportlimitierung wurden die vier einzelnen Module jeweils mit 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 Pellets von Katalysator C gefüllt und der Volumenstrom des acetylenhaltigen Prüfgases entsprechend der eingesetzten Katalysatormasse gewählt, so dass sich immer eine konstante modifizierte Verweilzeit τ_{mod} ergab. Durch die Zapfstellenmodifikation des Reaktors konnte bei 4 verschiedenen τ_{mod} von $742.2 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}_{\text{Acetylen}}^{-1}$, $558.6 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}_{\text{Acetylen}}^{-1}$, $370.8 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}_{\text{Acetylen}}^{-1}$ und $186.3 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}_{\text{Acetylen}}^{-1}$ gemessen werden. Die freien Plätze in den Katalysatormodulen wurden mit Inertpellets aufgefüllt.

3.2.3. Desaktivierungsuntersuchungen

Für Langzeituntersuchungen über 100 h wurde nach der Einlaufphase und der Variation der modifizierten Verweilzeit das Desaktivierungsverhalten der einzelnen Module bei Standardbedingungen untersucht. Hierfür wurde die GC-Probennahme alternierend nach den einzelnen Modulen durchgeführt. Jede Position wurde dabei für 30 min bzw. zwei GC-Spektren gehalten. Abweichend hierzu wurden für die Langzeitmessungen aus Abschnitt 5.5.2 die Reaktionstemperaturen so angepasst, dass am Ende der Einlaufphase ein Umsatz von rund 70 % erreicht wurde.

3.2.4. Versuchsanalytik

Die Aufklärung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hinsichtlich der organischen Bestandteile wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) 6890 Series Plus der Firma Hewlett Packard realisiert. Die Trennung erfolgte auf einer 50 m langen und 0,535 mm dicken Säule des Typs HP-AL/S von J&W Scientific. Die stationäre Phase mit einer Filmdicke von 15 μm besteht aus Al_2O_3 deaktiviert mit Na_2SO_4 . Als mobile Phase wurde Helium (He N50, Air Liquide) mit einem Eingangsvolumenstrom von $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ verwendet, bei einem Säulendruck von 0,45 bar. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) (220°C , Injektor 220°C), wobei ein Splitverhältnis von 1:10 gewählt wurde. Als Brenngas wurden $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Wasserstoff und $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Luft gewählt. Das angelegte Temperaturprogramm zur effektiven Trennung der organischen Komponenten wurde in abgewandelter Form aus der Arbeit von Pachulski ^[12] entnommen. Weiterhin wurde eine Flussrampe verwendet, welche gemeinsam mit dem Temperaturprogramm in Tabelle 3.5 zusammengefasst sind. Es ergibt sich eine Analysendauer von 10,66 min zuzüglich einer

Tabelle 3.5: Verwendetes Temperaturprogramm und verwendete Flussrampe für eine effektive Trennung der organischen Komponenten mittels GC

Temperaturprogramm		Flussrampe	
Init. Temp.	60°C	Init. Flow	$4,5 \text{ ml min}^{-1}$
Init. Time	2,5 min	Init. Time	6,5 min
Rate	30 K min^{-1}	Rate	$4,5 \text{ ml min}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Final Temp.	200°C	Final Flow	10 ml min^{-1}
Final Time	3,5 min	Final Time	2,94 min

Abkühlphase auf 60 °C für den Ofen, womit eine Analysensequenz von 15 min pro Chromatogramm ermöglicht wird. Die Datenerfassung und Integration wurde mit der dazugehörigen Software Agilent ChemStation Version B.04.03 durchgeführt.

Unter den gegebenen Bedingungen konnte eine optimale Trennung der beobachteten organischen Komponenten gewährleistet werden. Exemplarisch ist ein aufgenommenes Chromatogramm aus einem Standardversuch von Kat D ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) gezeigt.

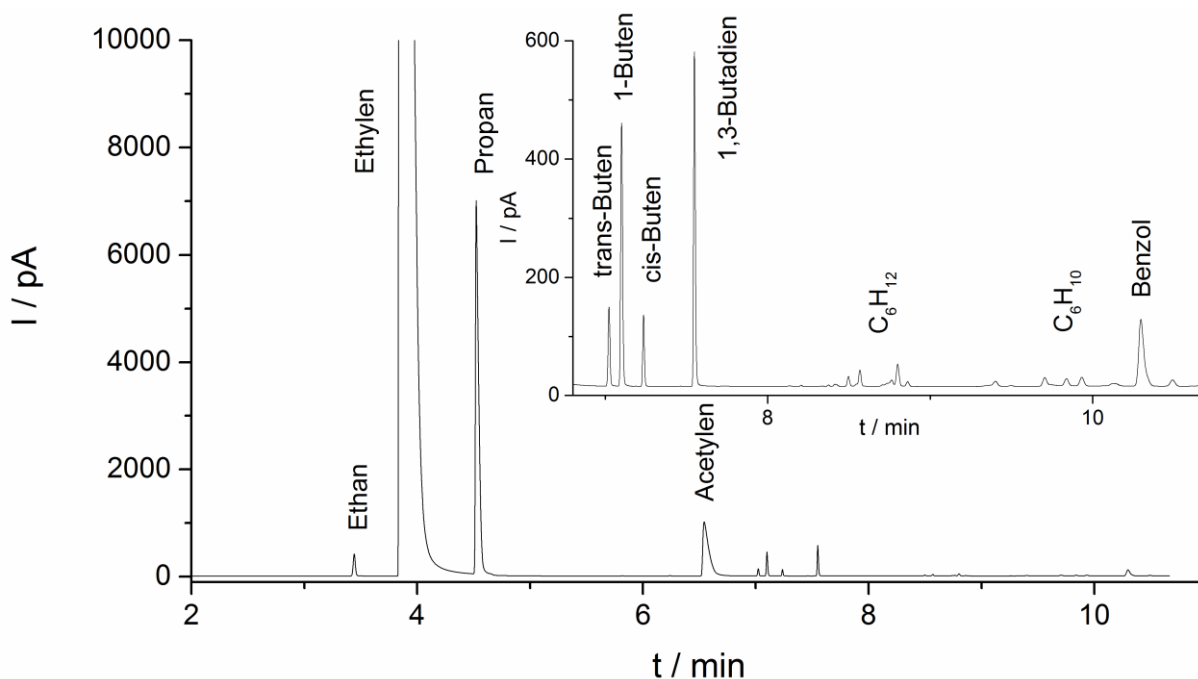


Abbildung 3.4: Beispielchromatogramm aus einem Standardversuch von Kat D ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) inklusive Zuordnung der Peaks aus der GC-MS Analyse des Abgases (siehe Abschnitt 3.3.5).

3.2.5. Umsatz- und Selektivitätsberechnung

Die Berechnung der reaktionstechnischen Größen wie der Umsatz bezogen auf Acetylen $X_{Acetylen}$ und die Selektivitäten S zu den Produkten und Nebenprodukten basieren auf der in Abschnitt 8.1 dargelegten Kalibrierung des GC.

Dem Reaktionsgemisch ist Propan als interner Standard beigemischt, damit ergibt sich durch eine Bypassmessung nach Gleichung (3.1) ein interner Propankorrekturfaktor für jede Messung während des Katalysatorscreenings.

$$f_{Propan} = \frac{I_{Propan,0}}{I_{Propan,t}} \quad (3.1)$$

Die während der Messung bestimmten Peakflächen I der Komponenten i (Acetylen, Ethan, den C_4 - und den C_6 -Komponenten) werden mit Hilfe des Propankorrekturfaktors (3.1) und der stoffmengenspezifischen Korrekturfaktoren $sf_{i/Propan}^n$ (8.2) nach Gleichung (3.2) normiert.

$$I_{i,korr} = I_{i,t} \cdot f_{Propan} \cdot sf_{i/Propan}^n \quad (3.2)$$

Aus den so berechneten korrigierten Flächen von Acetylen aus der Bypassmessung und aus der reaktionstechnischen Untersuchung lässt sich der Verbrauch an Acetylen nach Gleichung (3.3) berechnen.

$$\Delta I_{Acetylen} = I_{Acetylen,0,korr} - I_{Acetylen,t,korr} \quad (3.3)$$

Entsprechend nach dieser Vorgehensweise lässt sich die Bildung an Ethan (3.4) und der C_4 - sowie C_6 -Komponenten bestimmen.

$$\Delta I_{Ethan} = I_{Ethan,t,korr} - I_{Ethan,0,korr} \quad (3.4)$$

$$\Delta I_{C4} = \sum I_{C4,t,korr} \quad (3.5)$$

$$\Delta I_{C6} = \sum I_{C6,t,korr} \quad (3.6)$$

Die Änderung des Integrals an Ethylen kann nicht auf diese Art und Weise berechnet werden, da die Ethylenausbeute gaschromatographisch nicht exakt verfolgt werden kann. Begründet liegt dies in dem deutlich größeren und breiteren Ethylensignal im Vergleich zu den restlichen Komponenten. Demnach lässt sich eine kleine Änderung des Ethylensignals hervorgerufen durch die Hydrierung von Acetylen oder Ethylen nicht quantitativ detektieren.^[12, 138] Entsprechend wird in der hier beschriebenen Auswertung die Änderung von Ethylen indirekt über den Verbrauch von Acetylen und die Bildung der Nebenprodukte bestimmt. Dabei ergeben sich zwei Auswertevarianten. Für die standardmäßig bestimmte Änderung des Ethylensignals in Gleichung (3.7) werden ausschließlich die Nebenprodukte Ethan und die C_4 -Komponenten betrachtet. Diese Herangehensweise entspricht derer von Pachulski^[12] und Herrmann^[8]. Abschnitt 5.4 beleuchtet die Nebenproduktbildung näher, wobei sich die

Betrachtung der C₆-Komponenten als essenziell erwiesen hat. In der erweiterten Berechnung der Änderung des Ethylensignals nach Gleichung (3.8) fließt dieser Anteil mit ein.

$$\Delta I_{\text{Ethylen},t} = \Delta I_{\text{Acetylen}} - \Delta I_{\text{Ethan}} - 2 \cdot \Delta I_{\text{C}_4} \quad (3.7)$$

$$\Delta I_{\text{Ethylen improved},t} = \Delta I_{\text{Acetylen}} - \Delta I_{\text{Ethan}} - 2 \cdot \Delta I_{\text{C}_4} - 3 \cdot \Delta I_{\text{C}_6} \quad (3.8)$$

Aus den korrigierten Integralen sowie den damit bestimmten Verbrauch bzw. der Bildung der Komponenten *i* lassen sich der Umsatz (3.9) und die jeweiligen Selektivitäten (3.10) - (3.14) berechnen. Es ist zwischen der standardmäßigen Selektivität zu Ethylen S_{Ethylen} (3.12) und der improved Ethylenselektivität $S_{\text{Ethylen improved}}$ (3.14), bei der die Bildung an C₆-Komponenten mit einbezogen wurde, zu unterscheiden.

$$X_{\text{Acetylen}} = 1 - \frac{I_{\text{Acetylen},t,\text{korr}}}{I_{\text{Acetylen},0,\text{korr}}} \quad (3.9)$$

$$S_{\text{Ethan}} = \frac{\Delta I_{\text{Ethan}}}{\Delta I_{\text{Acetylen}}} \quad (3.10)$$

$$S_{\text{C}_4} = \frac{2 \cdot \Delta I_{\text{C}_4}}{\Delta I_{\text{Acetylen}}} \quad (3.11)$$

$$S_{\text{Ethylen}} = \frac{\Delta I_{\text{Ethylen}}}{\Delta I_{\text{Acetylen}}} \quad (3.12)$$

$$S_{\text{C}_6} = \frac{3 \cdot \Delta I_{\text{C}_6}}{\Delta I_{\text{Acetylen}}} \quad (3.13)$$

$$S_{\text{Ethylen improved}} = \frac{\Delta I_{\text{Ethylen improved}}}{\Delta I_{\text{Acetylen}}} \quad (3.14)$$

Entsprechend der dargestellten Auswertung kann in der Selektivität zu den C₄- und den C₆-Komponenten zwischen den identifizierten Komponenten differenziert werden. Die Folgenden

Gleichungen (3.15) bis (3.21) bieten die Berechnungsgrundlage für die Selektivitäten zu 1-Buten, cis-Buten, trans-Buten, 1,3-Butadien und Benzol sowie den C₆H₁₀ und C₆H₁₂ Isomeren.

$$S_{1-Buten} = \frac{2 \cdot \Delta I_{1-Buten}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.15)$$

$$S_{cis-Buten} = \frac{2 \cdot \Delta I_{cis-Buten}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.16)$$

$$S_{trans-Buten} = \frac{2 \cdot \Delta I_{trans-Buten}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.17)$$

$$S_{1,3-Butadien} = \frac{2 \cdot \Delta I_{1,3-Butadien}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.18)$$

$$S_{Benzol} = \frac{3 \cdot \Delta I_{Benzol}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.19)$$

$$S_{C_6H_{10}} = \frac{3 \cdot \Delta I_{C_6H_{10}}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.20)$$

$$S_{C_6H_{12}} = \frac{3 \cdot \Delta I_{C_6H_{12}}}{\Delta I_{Acetylen}} \quad (3.21)$$

Die Ausbeuten ergeben sich zu:

$$Y_i = S_i \cdot X_{Acetylen} \quad (3.22)$$

Eine Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffbilanz ist für diese Auswertmethode nicht aussagekräftig, da die Analytik lediglich auf der Gaschromatographie beruht und die Stoffmengenänderung an Ethylen nicht direkt, sondern indirekt durch die Messung der anderen Komponenten bestimmt wird.

3.3. Katalysatorcharakterisierung

Im Folgenden Kapitel soll näher auf die Charakterisierung der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren eingegangen werden. Aufgrund der geringen Beladungen von 0,035 Ma.-% und der zu geringen Empfindlichkeit vieler Methoden ist die Auswahl der möglichen Charakterisierungsmethoden eingeschränkt.

3.3.1. Bestimmung der Metallbeladung

Die Metallbeladung der Katalysatoren wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und mit optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) am Leibnitz-Institut für Katalyse in Rostock bestimmt.

Die Palladiumbeladung ließ sich zuverlässig mit ICP-OES nachweisen. Hierfür wurden 250 mg der gemörserten Katalysatorprobe eingewogen und mit 2 ml Methanol, 6 ml konzentrierter Schwefelsäure und 2 g Kaliumhydrogensulfat versetzt und auf 400 °C erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und auf 100 ml verdünnt. Die Probe wurde mit einem Varian 715-ES ICP-Emissionsspektrometer vermessen und unter Verwendung eines entsprechenden internen Standards konnte die Palladiumbeladung nachgewiesen werden. Eine zuverlässige Bestimmung der Silberbeladung konnte in diesen geringen Konzentrationsbereichen nicht gewährleistet werden, weshalb hierfür die RFA zu Hilfe gezogen wurde.

Für die RFA wurden 20 ml der Probe für zwei Stunden in Luft bei 800 °C vorbehandelt, um adsorbierte Verbindungen und Restfeuchte zu entfernen. Der Partikeldurchmesser wird durch zweiminütiges Mahlen auf rund 10 µm verringert und 8 g der gemahlenen Probe werden mit 2 g Polyethylen als Bindemittel zu einer einheitlichen Messprobe vermischt. Nach Verpressen der Messprobe wird diese in das RFA-Spektrometer S4 Explorer der Firma Bruker AXS überführt und vermessen. Als Grundlage für die Bestimmung des Silbergehalts dienen zwei Messungen und eine geeichte Auswertmethode. Aufgrund der hoher Palladiumdispersitäten führt die verwendete Eichkurve für Palladium zu starken Abweichungen, worauf von einer Palladiumgehaltsbestimmung abgesehen wurde.

Weiterhin wurde die Zusammensetzung des Trägermaterials mittels RFA analog zu oben beschriebenen Vorgehensweise untersucht.

3.3.2. Bestimmung der Schalendicke

Die Bestimmung der Schalendicke wurde sowohl über Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), als auch optisch durchgeführt.

Eine qualitative Analyse der Palladium- und Silberelementverteilung über den gesamten Querschnitt des Katalysatorformlings erfolgte über ESMA. Hierfür wird ein Profil der lokalen Palladium- und Silberkonzentration entlang des Katalysatordurchmessers aufgenommen. Die zylindrischen Katalysatorformlinge werden vor jeder Messung an der Deckfläche angeschliffen, um die katalytisch aktive Randschicht frei zu legen und eine ebene Oberfläche herzustellen. Der Katalysatorformling wird mit einer Kohlenstoffschicht versehen, wodurch die nötige Leitfähigkeit gewährleistet wird. Die vorbereitete Probe wird in die Mikrosonde SEMQ der Firma ARL überführt und positioniert. Es wird ein Vakuum von 10^{-1} bar angelegt und ein Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV verwendet. Durch die Anregung der inneren Elektronen von Palladium und Silber und dem anschließenden Abfall in den Ausgangszustand wird Röntgenstrahlung emittiert. Die Wellenlänge und Intensität der Röntgenstrahlung werden mit einem wellenlängendispersiven Detektor detektiert. Die Wellenlänge ist elementspezifisch, wobei die Intensität des Spektrums ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Elementes darstellt. Mit Hilfe der ESMA können Aussagen über die Breite der Palladiumrandschicht und somit über die mittlere Breite der katalytisch aktiven Schicht $\bar{\delta}$ getroffen werden. Gleichzeitig definiert diese den effektiven Diffusionsweg der Moleküle im Porengefüge des Katalysators. Weiterhin lässt sich mit dieser Methodik feststellen, ob sich die Elementverteilungen von Palladium und Silber überlagern und somit die lokale Voraussetzung für eine Interaktion zwischen diesen beiden Metallen und eine Verdünnung der Palladiumoberfläche durch Silber gegeben ist.

Eine deutlich schnellere und praktikablere Möglichkeit für die Bestimmung der mittleren Breite der katalytisch aktiven Palladiumrandschicht $\bar{\delta}$ ist die optische Bestimmung. Hierfür werden vier Katalysatorformlinge halbiert und plan geschliffen. Die Querschnitte werden hochaufgelöst eingescannt und unter Verwendung eines Mikromaßstabes sowie der frei verfügbaren Software ImageJ ausgewertet. Dabei wurden an jedem der acht Querschnitte jeweils vier Messungen im Abstand von 90° durchgeführt und diese 32 Messwerte gemittelt. Abbildung 3.5 zeigt eine Bildaufnahme der acht Querschnitte des beispielhaft für den Katalysator FPR.

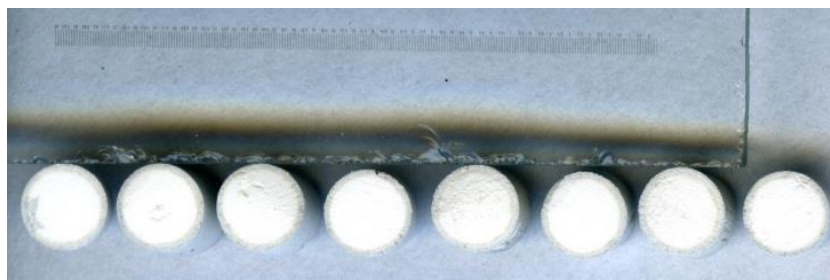


Abbildung 3.5: Bildaufnahme für die optische Bestimmung der Schalendicke, beispielhaft für FPR.

3.3.3. CO-Chemisorption

Die Bestimmung der Palladiumdispersität D_{pd} und der chemisorbierten Menge an Kohlenmonoxid n_{CO} wurde über die dynamische Methode der CO-Pulschemisorption durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit der Chemisorptionsapparatur TPD/R/O 1100 von Porotec unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD). Etwa 4 g der intakten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren werden in den Glasreaktor überführt und bei 200 °C (10 K min⁻¹) eine Stunde lang im 50 ml min⁻¹ Wasserstoffstrom (H₂ N50, Air Liquide) vorbehandelt. Anschließend wird die Probe im Wasserstoffstrom auf 0 °C (30 K min⁻¹) abgekühlt. In einen Trägergasstrom an Wasserstoff von 30 ml min⁻¹ wurden 10 Pulse je 0,473 ml Kohlenmonoxid (CO N37, Air Liquide) aufgegeben. Der Abstand zwischen den Pulsen betrug jeweils 12 min. Das CO-Signal wurde mittels WLD aufgezeichnet und diente nach Integration der Pulse zur Auswertung. Chemisorbiert Kohlenmonoxid auf der Probe, so verringert sich die Signalfläche des CO-Pulses. Ist die Oberfläche der Probe mit Kohlenmonoxid gesättigt, weisen alle folgenden Peaks eine identische Fläche auf. Die beobachtete Abnahme des Antwortsignals stellt damit ein Maß für die chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid n_{CO} dar. Weiterhin wurde über ein Massenspektrometer der zeitliche Verlauf der Massenzahl 28 für Kohlenmonoxid verfolgt und überwacht. Abbildung 3.6 zeigt die beobachteten Signale des WLD und des Massenspektrometers für CO.

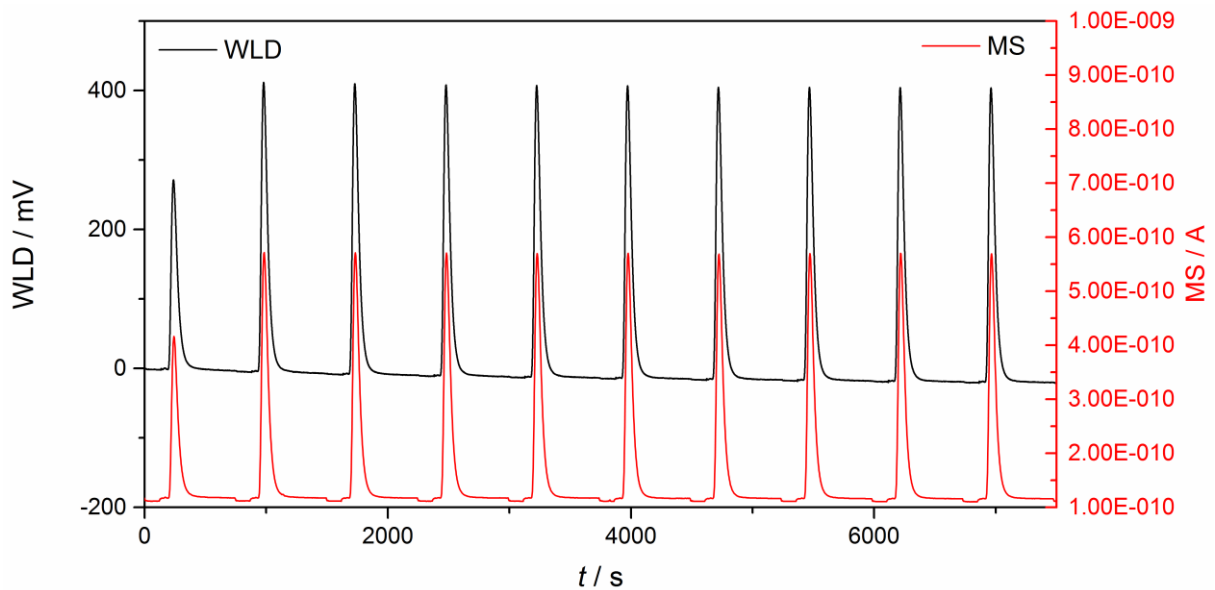


Abbildung 3.6: WLD- und MS-Spektren der CO-Chemisorption an FPR bei 0 °C.

Auf Basis der bestimmten Menge chemisorbierten Kohlenmonoxids n_{CO} lässt sich die Dispersität D berechnen. Diese stellt das Verhältnis zwischen der Anzahl an Palladiumoberflächenatomen n_{CO} zur Gesamtanzahl an Palladiumatomen n_{Pd} dar.

$$D = \frac{n_{CO}}{n_{Pd}} \quad (3.23)$$

Bei der Charakterisierung auf Grundlage der CO-Chemisorption ist zu beachten, dass von einer linearen Adsorption von Kohlenmonoxid ausgegangen wird, Kohlenmonoxid liegt in der Realität allerdings auch verbrückt vor. Weiterhin kann keine Dispersität D für silberhaltige Katalysatoren bestimmt werden, da durch Silberzugabe die Anzahl an Palladiumoberflächenatomen verringert wird, aber an Silber kein Kohlenmonoxid chemisorbiert. Dies bewirkt eine Abnahme der detektierten chemisorbierten Menge an Kohlenmonoxid n_{CO} .

3.3.4. DRIFTS

Um Aussagen über die Beschaffenheit der katalytisch aktiven Oberfläche und der Adsorbatgeometrie verschiedener Sondenmoleküle zu erhalten wurden die industriellen Katalysatoren B, C und D sowie eigens präparierte Katalysatoren mittels FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflektion (DRIFTS) untersucht. Hierfür diente ein Nachbau der von Drochner et al. ^[139-140] entwickelten DRIFTS-Zelle (siehe Abbildung 3.7). Der verwendete Probenhalter

kann zwischen 30 °C und 150 °C beheizt werden und ist drehbar. In den Probenteller sind zwei Bohrungen eingelassen, in welche jeweils die unzerkleinerten Schalenkatalysatoren und eine Referenz über eine Feder fixiert werden. Die Gaszufuhr erfolgt von unten durch die Proben- und Referenzzelle.

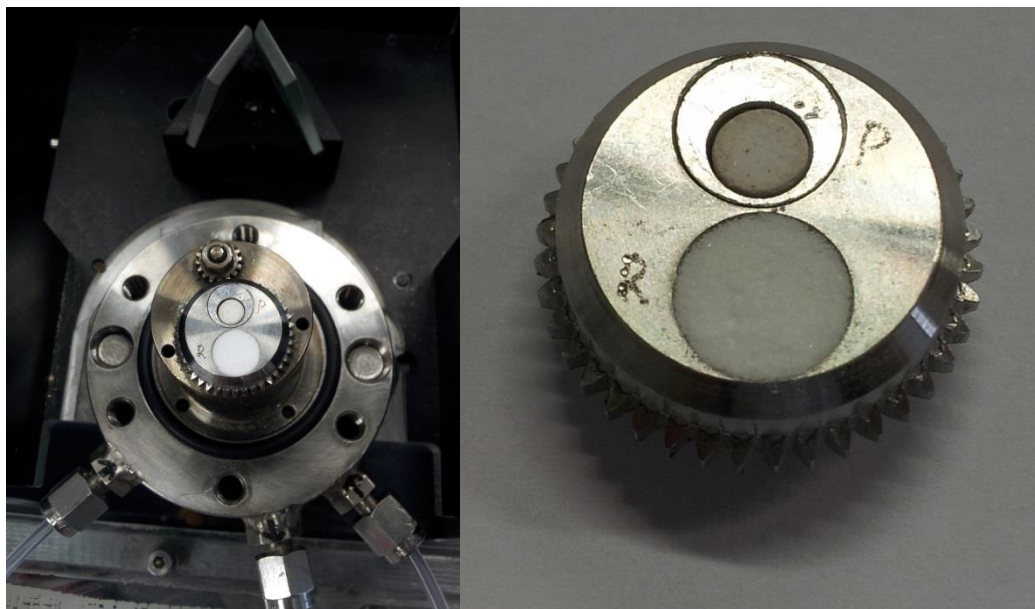


Abbildung 3.7: Ansicht auf die DRIFTS-Zelle (links) und Probenteller mit der Referenz KBr (R) und der über einen Einbau und Feder fixierten Probe (P) (rechts).

Die in-situ Spektren in diffuser Reflektion wurden mit einem Equinox 55 Spektrometer von Bruker aufgenommen. Eine leitfähige Siliciumcarbid-Keramik diente dabei als IR-Quelle. Der Aufbau der DRIFTS-Zelle sowie der des Strahlengangs unter Verwendung eines Praying Mantis Spiegelsystems (Harrick DRP-XXX Zubehörsatz) ist in Abbildung 3.8 zusammengefasst. Der IR-Strahl gelangt auf die Probe und wird diffus gestreut. Das Streulicht wird über das Spiegelsystem fokussiert und zum Detektor geleitet. Die erhaltene spektrale Information beinhaltet Beiträge der auf der Probe befindlichen Adsorbate. Weiterhin befinden sich im aufgenommenen Spektrum Beiträge des Spektrometers, den Spiegeln, der Gasphase und den Fenstern. Das Spektrum der Adsorbatspezies lässt sich durch Messen gegen die Referenz vor und nach der Adsorption bestimmen. Die Daten wurden mit der Software OPUS[®] erfasst und bearbeitet. Es wurden jeweils 64 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von 550 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} aufgenommen und zu einem Spektrum gemittelt, wobei sich abwechselnd über den drehbaren Probenteller Probe und Referenz in dem Strahlengang befanden. Aus Proben- und Referenzspektrum wurde automatisch ein Differenzspektrum generiert. Durch Subtraktion eines Referenzspektrums konnten die Beiträge von Referenz und Probe entfernt werden. Damit lassen sich ausschließlich die Adsorbatspezies und Veränderungen des Trägers, hervorgerufen durch die Adsorption und Desorption des Sondenmoleküls auf der

Katalysatoroberfläche, darstellen. Die beschriebene Vorgehensweise ist in Abbildung 3.9 schematisch zusammengefasst.

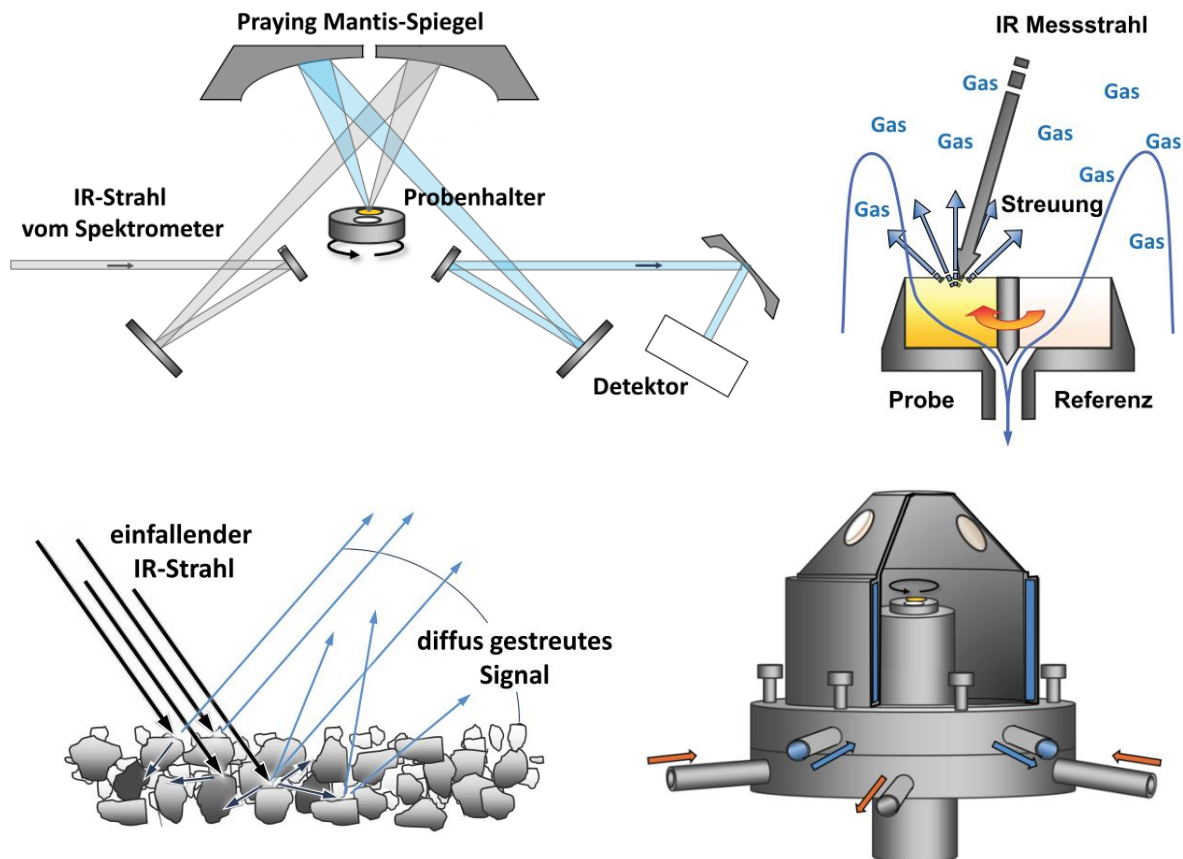


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau der DRIFTS-Zelle; Position des Probentellers im Strahlengang (oben links), Querschnitt durch den Probenteller mit dem Strömungsweg des Gases durch die Probe und Referenz sowie der Streuung des IR-Strahls (oben rechts), Prinzip der Streuung des IR-Strahls an der Probe (unten links), Messzelle nach Drochner et al. ^[139-140] bestehend aus der gekühlten Haube mit optischen ZnSe-Fenstern, dem unteren Teil mit Gaszu- und -ableitung sowie dem beheizbaren Probenstempel, auf dem der Probenteller aufgebracht ist (unten rechts).^[141]

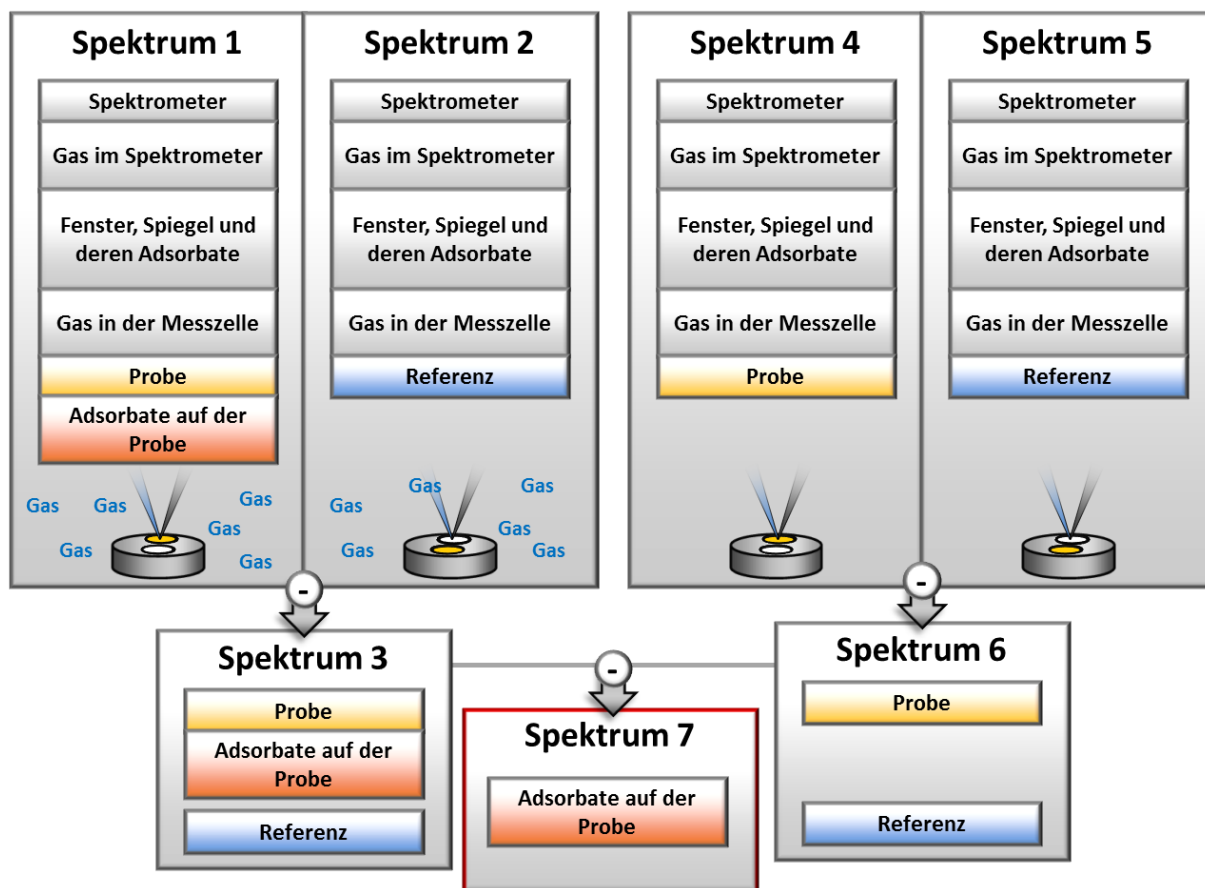


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung zur Bestimmung von Adsorbatspektren auf der Katalysatoroberfläche mit der DRIFTS-Messzelle nach Drochner et al. ^[139-140] aus den Beiträgen zur spektralen Informationen der aufgenommenen Spektren. ^[141]

Als Sondenmolekül kam Kohlenmonoxid zum Einsatz, wobei als Referenz jeweils KBr verwendet wurde. Standardmäßig wurden die Katalysatoren in der DRIFTS-Zelle für 5 min bei 150 °C in 10 ml min⁻¹ Stickstoff (N₂ N50, Air Liquide) ausgeheizt und anschließend für 30 min bei 120 °C in 10 ml min⁻¹ Wasserstoff (H₂ N50, Air Liquide) reduziert. Nach Abkühlen auf 45 °C unter Wasserstoff wurde mit 10 ml min⁻¹ Stickstoff gespült und das Referenzspektrum aufgenommen. Für die Untersuchung der CO-Adsorption wurde für eine Stunde 10 ml min⁻¹ ein CO-haltiges Prüfgas (1,3 % CO N47 in N₂ N50, Air Liquide) über Probe und Referenz geleitet.

Weiterhin wurden die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche nach einem 100 h Langzeittest untersucht. Hierfür wurde als Referenz nicht KBr sondern ein frisches Katalysatorpellet verwendet. Die Spektren wurden bei 45 °C in 10 ml min⁻¹ Stickstoff aufgenommen.

3.3.5. Identifizierung der Nebenprodukte mit GC-MS

Um das Nebenproduktspektrum der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen aufzuklären, wurde über eine Gasspritze 1 ml Abgas aus einem Standardversuch mit Kat D ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) in ein GC-MS (Shimadzu, GCMS-QP2010SE, von 10 m/z bis 600 m/z) eingespritzt. Hierfür wurde die Säule und ein identisches Temperaturprogramm wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben verwendet. Des Weiteren wurde das Abgas über 12 h in n-Pentan (zur Analyse, Merck) eingeleitet, welches auf -82 °C mit einer Trockeneis-Aceton-Mischung abgekühlt wurde. Die leicht gelbliche Flüssigkeit wurde aufkonzentriert und ebenfalls mit GC-MS untersucht. Dabei wurde eine OPTMA[®] WAXplus Säule (29,5 m, $0,25\text{ }\mu\text{m}$) verwendet. Die Ofentemperatur wurde von 40 °C auf 200 °C mit 3 K min^{-1} erhöht und für 10 min gehalten.

Für die quantitative Analyse der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche wurden die 10 Pellets eines jeden Moduls nach einem 100 h Langzeitversuch mit 5 ml n-Pentan gewaschen und nach Abtrennen der festen Bestandteile eingengt. Die Analyse der gelblichen Flüssigkeit erfolgte auch hier über GC-MS wie oben beschrieben.

3.3.6. Hg-Porosimetrie

Das Porenvolumen und die Porenvolumenverteilung der Katalysatoren sind nicht über Stickstoffphysisorption zugänglich, da sich die Porengrößen des verwendeten Trägermaterials im Bereich der Makroporen befinden. Über Hg-Porosimetrie unter Verwendung eines Hochdruckporosimeters Autopore 9520 können diese bestimmt werden. Dafür wird die Katalysatorprobe auf eine Kornfraktion von 0,8 mm bis 1,4 mm verkleinert, eine Stunde bei 200 °C in Luft behandelt und im Exiskikator auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden 1,2 g der vorbehandelten Probe evakuiert, in ein mit Quecksilber gefülltes Penetrometer überführt und an das Hochdruckporosimeter angeschlossen. Über eine Pumpe wird zusätzliches Quecksilber in mehreren Druckstufen bis auf 4000 bar in das Penetrometer gepresst und das eindosierte Quecksilber über eine Füllstandsanzeige kapazitiv gemessen. Da Quecksilber die Oberfläche der Probe nicht benetzt, entspricht das zusätzlich in das Penetrometer gepresste Volumen an Quecksilber dem Porenvolumen V_{pore} der Probe. Ein Zusammenhang zwischen dem anliegenden Druck p und dem Porenradius r_{pore} kann über die Washburn-Beziehung aus Gleichung (3.24) hergestellt werden.^[142] Hierfür werden weiterhin der Kontaktwinkel θ mit $141,3\text{ °}$ und die Oberflächenspannung des Quecksilbers γ_{Hg} mit $480,5\text{ dynes cm}^{-1}$ benötigt. Die

Porenradienverteilung ergibt sich aus der Auftragung des Porenvolumens V_{pore} über den Porenradius r_{pore} .

$$r_{pore} = - \frac{2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos \theta}{p} \quad (3.24)$$

Für die Untersuchung von Katalysatorproben nach einem 100 h Langzeitversuch wurden diese zusätzlich bei 400 °C eine Stunde in 30 ml min⁻¹ Argon ausgeheizt (Ar N50, Air Liquide), um leicht flüchtige Komponenten zu entfernen.

3.3.7. Stickstoffphysisorption

Die spezifische Oberfläche des Trägermaterials wurde mittels Stickstoffphysisorption unter Verwendung der BET-Methode nach Brunauer, Emmet und Teller ^[143] durchgeführt. Etwa 0,5 g einer 0,8 mm bis 1,4 mm Kornfraktion werden im 50 ml min⁻¹ Stickstoffstrom bei 300 °C vorbehandelt und nach abkühlen in das Messgerät GEMINI 2360 der Firma Micromeritics überführt. Anschließend wird der Probenraum evakuiert und auf 77 K abgekühlt. Für die Messung der BET-Oberfläche wird Stickstoff mit 5 Druckpunkten zwischen 50 mbar und 200 mbar zugegeben. Die adsorbierte Menge an Stickstoff wird gegen den jeweiligen Relativdruck p/p_0 aufgetragen und aus der Steigung der Geraden lässt sich die spezifische Oberfläche berechnen.

3.3.8. TEM

An ausgewählten Proben wurden hochaufgelöste scanning-transmissionselektronenmikroskopische (STEM) Untersuchungen durchgeführt. Die STEM-Bilder wurden an einem ARM 200F (JOEL, Tokio, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Die maximale Auflösung des Detektors beträgt 0.8 Å. Zusätzlich wurden die Proben über EDX (JED 2300T, JOEL) und EELS (Gatan Enfina) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen eine aussagekräftige Probe zu mikroskopieren, wurde die katalytisch aktive Randschicht der Schalenkatalysatoren abgekratzt und gemörsert. Das feine Pulver wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades in Methanol dispergiert. Nach dem Absetzen größerer Partikel wurden wenige Tropfen der überstehenden Suspension auf ein Kupfernetz (Kohlenstoffbeschichtet, 300 µm mesh)

gegeben. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft war, wurde die Probe in das Mikroskop überführt und der Probenraum evakuiert.

Zusätzlich wurde die Kristallitgrößenverteilung anhand von TEM-Aufnahmen bestimmt. Die Untersuchungen wurden an einem JEM 2100 (JOEL, Tokio, Japan) durchgeführt. Mit Hilfe des Programms Lince wurden die gefundenen Kristallite ausgezählt und vermessen, wodurch sich eine Kristallitgrößenverteilung ergibt.

3.3.9. TGA/DSC

Zur quantitativen Analyse der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche wurden Katalysatorproben nach einem 100 h Langzeitversuch thermogravimetrisch analysiert. Hierfür wurde ein STA 429 der Firma Nertzsch Gerätebau GmbH verwendet, welches eine simultane Messung der Massenänderung (TGA) und des Wärmeflusses (DSC) detektiert. Etwa 60 mg einer gemörserten Probe wurden im Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C mit einer Heizrampe von 5 K min⁻¹ in synthetischer Luft (75 ml min⁻¹) untersucht. Die vermessenen Proben stammen jeweils aus der Mitte eines jeden Moduls, es handelt sich um die Pellets Nummer 6, 17, 28 und 39 sowie um ein frisches Katalysatorpellet.

3.3.10. TPR

Die temperaturprogrammierte Reduktion der Pd-Ag/Al₂O₃-, Pd/Al₂O₃- bzw. Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren wurde in einer TPD/R/O 1100 von Porotec durchgeführt. Die Katalysatoren wurden nach der Kalzinierung gemörsert und etwa 400 mg in den Glasreaktor überführt. Das Reduktionsverhalten der Proben wurde im 5 %-igen Wasserstoffstrom (5 % H₂ N30 in Ar N50, Air Liquide) von 20 ml min⁻¹ im Bereich von -10 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 3 K min⁻¹ untersucht. Der Wasserstoffverbrauch bzw. die Wasserstofffreisetzung wurde mit Hilfe eines WLD detektiert.

3.3.11. XRPD

Röntgenpulverdiffraktogramme des Trägers wurden mit Hilfe eines StadiP Pulverdiffraktometers der Firma Stoe & Cie GmbH in Transmission aufgenommen. Hierfür wurde eine Cu_{Kα1}-Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), ein Ge[111]-Monochromator und ein Mythen1K Detektor der Firma Dectris verwendet.

3.4. Messung der Verweilzeitverteilung

Der Advanced TEMKIN-Reaktor wurde in Pulsexperimenten auf sein Verweilzeitverhalten hin untersucht. Die erhaltene Verweilzeitverteilung diente zur Validierung der numerischen Modellierung der Fluidodynamik des Reaktors. Für die Verweilzeitmessungen wurde jeweils ein Reaktormodul entweder mit kompakten Aluminiumpellets oder mit dem Trägermaterial gefüllt, um Massentransport in der freien Strömung und den Einfluss der Diffusion in die Poren zu verifizieren. Der schematische Aufbau des Versuchssetups ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Ein Puls des Markergases Stickstoff wird über ein pneumatisches GC 6-Portventil in den Trägergasstrom Argon eingegeben. Dadurch wird ein konstanter und fortlaufender Gasfluss während der Pulsexperimente gewährleistet. Die Detektion des Markers erfolgt über die Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p des Gasgemisches, wofür der Detektor eines MFCs der Firma Bronkhorst verwendet wurde. Das Signal des MFC U_{MFC} ist proportional zur Wärmekapazität des Gasgemisches $c_{p, Gasgemisch}$, während die Wärmekapazität selber proportional zum Stoffmengenanteil des Markergases x_{Marker} im Trägergasstrom ist (3.25). Eine Herleitung der beschriebenen Beziehungen ist in der Arbeit von Götz wiederzufinden.^[123, 144]

$$x_{Marker} \sim c_{p, Gasgemisch} \sim U_{MFC} \quad (3.25)$$

Die Pulsform wurde jeweils vor und nach dem Reaktor gemessen. Die Messung des Eingangs- und Ausgangssignals erfolgt jeweils getrennt, da die Peakform bei Durchlaufen des MFC verändert wird und eine gleichzeitige Aufzeichnung des Eingangs- und Ausgangssignals aus diesem Grund nicht möglich ist.

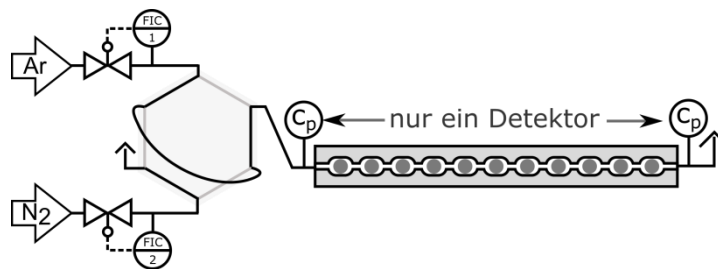


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der Pulsexperimente, Stellung des 6-Portventils während der Pulsinjektion, die Wärmekapazität wird entweder vor oder nach dem Reaktor gemessen (veröffentlicht unter ^[123]).

4. Modellierung in Comsol Multiphysics®

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der theoretischen Betrachtung und Modellierung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen im Advanced TEMKIN-Reaktor. Die Simulationen wurden mit Hilfe der kommerziell verfügbaren Simulationssoftware COMSOL Multiphysics® 4.3b (COMSOL AB., Stockholm, Schweden) durchgeführt. Die aufgestellten mathematischen Modelle werden unter Verwendung der Finiten-Elemente-Methode (FEM) gelöst. Es soll näher auf die verwendeten physikalischen und mathematischen Beziehungen eingegangen werden. Die Geometrie des Reaktors wurde als CAD-Modell unter Verwendung der verfügbaren Tools in COMSOL Multiphysics® erstellt und implementiert. Weitere Informationen zum Aufbau und Design des Advanced TEMKIN-Reaktors sind in Abschnitt 5.1.1 dargestellt.

4.1. Grundgleichungen

Für die Bilanzierung muss zwischen drei verschiedenen miteinander gekoppelten Domänen unterschieden werden: die Gasphase, die poröse katalytisch aktive Schale und der inerte poröse innere Kern des Schalenkatalysators. Ausschließlich bei der Betrachtung der thermischen Eigenschaften des aus Stahl bestehenden Reaktors wurde dieser in die Untersuchung mit einbezogen. Auf Grundlage der Ergebnisse wird bei allen weiteren Simulationen von isothermen Bedingungen ausgegangen. Tabelle 4.1 fasst die Konfiguration der einzelnen miteinander gekoppelten physikalischen Module in COMSOL Multiphysics® in den jeweiligen Domänen zusammen.

Tabelle 4.1: Konfiguration der physikalischen Module in COMSOL Multiphysics® für die einzelnen Domänen.^[144]

Domänen	Strömungsdynamik	Stofftransport	Wärmetransport
Freies Fluid	<ul style="list-style-type: none">▪ Laminare Strömung▪ Kompressibles Fluid▪ Ideales Gas	<ul style="list-style-type: none">▪ Konvektiver und diffusiver Stofftransport (Fick'sches Gesetz)	<ul style="list-style-type: none">▪ Konvektiver und diffusiver Wärmetransport (Fourier Gesetz)
Katalysator-schale	-	<ul style="list-style-type: none">▪ Diffusiver Stofftransport in porösen Medien▪ Stoffumwandlung durch Reaktionen	<ul style="list-style-type: none">▪ Wärmetransport in porösen Medien▪ Wärmequelle durch Reaktionen
poröser innerer Kern	-	<ul style="list-style-type: none">▪ Diffusiver Stofftransport in porösen Medien	<ul style="list-style-type: none">▪ Wärmetransport in porösen Medien

4.1.1. Domäne des freien Fluid

Die Flow Domänen des freien Fluids werden über die Kontinuitäts- und Navier-Stokes-Gleichung für ein laminares, inkompressibles Fluid mit newtischen Eigenschaften beschrieben. Für die Berechnung der Dichte wurde das ideale Gasgesetz verwendet. Es ergeben sich folgende Bilanzen:

Massebilanz

$$-\rho \nabla \cdot u = 0 \quad (4.1)$$

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (D_i^M \cdot \nabla c_i) - u \cdot \nabla c_i \quad (4.2)$$

Impulsbilanz

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\rho(u \cdot \nabla)u + \nabla \cdot \mu[\nabla u + (\nabla u)^T] - \nabla pI + F \quad (4.3)$$

Energiebilanz

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_p u \cdot \nabla T + \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (4.4)$$

Die Eigenschaften der Gasphase wurden basierend auf den Eigenschaften der Reingase berechnet. Hierbei wurden die empfohlenen Mischungsregeln nach Onken et al. ^[145] und Poling et al. ^[146] verwendet, wobei die Methode nach Reichenberg ^[147-149] für die Bestimmung der dynamischen Viskosität μ und die Methode nach Mason und Saxena ^[150] für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit k herangezogen wurde. Aufgrund der geringen Volumenanteile wurden die Eigenschaften des Reaktionsgas, deren reale Zusammensetzung in Tabelle 3.4 zusammengefasst ist, als binäres Gemisch bestehend aus Ethylen und Argon sowie für die Pulsexperimente bestehend aus Stickstoff und Argon dargestellt. Analog erfolgte die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Gase D_i^M im tail-end Gas über eine einfache Mischungsregel. ^[146]

$$D_i^M = \left(\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

Die Berechnungen der dynamischen Viskosität μ , der Wärmeleitfähigkeit k und der Wärmekapazität $c_{p,i}$ der Reingase sowie der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} der binären Mischungen wurden dem VDI-Wärmeatlas ^[151] entnommen (siehe Anhang 8.3).

4.1.2. Domäne im porösen Medium

Im Unterschied zum freien Fluid beinhaltet die Gasphase im porösen Medium nur einen Bruchteil des zu bilanzierenden Volumens. Des Weiteren sind die Poren bzw. Transportwege zufällig verzweigt, sodass sich langsamere effektive Transportvorgänge als im freien Fluid ergeben. Um dies zu berücksichtigen wurden die Porosität ϵ und Tortuosität τ des Trägermaterials mit einbezogen. Die wichtigsten Kenndaten des verwendeten Katalysators C sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Der Porendurchmesser des Trägers bis zu 200 nm verhindert konvektive Transportvorgänge, wodurch der entsprechende Ausdruck in der Massenbilanz und die gesamte Impulsbilanz vernachlässigt werden können. Die Randbedingungen zwischen der Oberfläche des porösen Mediums und dem freien Fluid sind ein stetiger Massefluss sowie eine Kontinuität der entsprechenden Variablen.

Massenbilanz

$$\epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot [D_i^{\text{eff}} \nabla c_i] + R_i \quad \text{with} \quad D_i^{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau} D_i^{TZ} \quad (4.6)$$

Energiebilanz

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eq} \nabla T) + Q \quad (4.7)$$

$$(\rho c_p)_{eq} = \epsilon \rho_p c_{p,p} + (1 - \epsilon) \rho c_p \quad (4.8)$$

$$k_{eq} = \epsilon k_p + (1 - \epsilon) k \quad (4.9)$$

Tabelle 4.2: Kenndaten des für die Modellierung verwendeten Katalysators C nach Pachulski et al. [12, 80].

Eigenschaft	Wert
<i>Zusammensetzung</i>	
Pd	0.036 Ma.-%
Ag	0.015 Ma.-%
Al ₂ O ₃	99.64 Ma.-%
SiO ₂	0.17 Ma.-%
<i>Porensystem</i>	
Total	0.450 ml g _{Kat} ⁻¹
Makroporen (> 50 nm)	0.391 ml g _{Kat} ⁻¹
Mesoporen (5 nm – 50 nm)	0.056 ml g _{Kat} ⁻¹
Microporen (< 5 nm)	-
Mittlerer Porenradius \bar{r}_{Pore}	85.8 nm
Porosität ϵ	0.65
Turtosität τ	3
<i>Pelletdimension</i>	
Form	zylindrisch
Höhe	4.5 mm
Durchmesser	4.5 mm
Schalendicke	300 µm

Da sich der Diffusionsmechanismus unter industriellen Bedingungen im Übergangsbereich zwischen molekularer (M) und Knudsen (K) Diffusion befindet, wird der Diffusionskoeffizient D_i^{eff} auf Basis von Gleichung (4.10) berechnet.

$$\frac{1}{D_i^{TZ}} = \frac{1}{D_i^M} + \frac{1}{D_i^K} \quad (4.10)$$

Der Diffusionskoeffizient nach Knudsen D_i^K kann über den mittleren Porenradius \bar{r}_{Pore} bestimmt werden.

$$D_i^K = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_{\text{pore}} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (4.11)$$

Die Wärmeleitfähigkeit k_p , Wärmekapazität $c_{p,p}$ und Dichte ρ_p des porösen Katalysators wurden ausgehend von Literaturdaten ^[152] interpoliert (siehe Abschnitt 8.3).

4.1.3. Katalytisch aktive Domäne

Für den Fall der Selektivhydrierung von Acetylen kommen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren zum Einsatz, wobei die katalytisch aktive Komponente Palladium in einer äußeren Schale von etwa 300 µm angereichert ist. Dieser Bereich wird durch die katalytisch aktive Domäne repräsentiert. Der innere Bereich des Katalysators wird in der Simulation als inert angesehen. Das Reaktionsnetzwerk wurde in den Quell- und Senkenterm R_i implementiert.

$$R_i = \sum_{j=1}^N v_{i,j} \cdot r_j \quad (4.12)$$

Die Mikrokinetik für Katalysator C unter tail-end Bedingungen wurde bereits von Pachulski et al. ^[12, 81] im Festbettreaktor untersucht. Dabei kristallisierten sich drei sinnvolle Geschwindigkeitsgesetze heraus. Modell 32 und 34 stellen semiempirische Potenzansätze dar, wobei Modell 55 zusätzlich die für die Selektivität der Katalysatoren wichtige Acetylenadsorption an der Oberfläche berücksichtigt und damit einen mechanismusbasierten Hougen-Watson-Ansatz darstellt. Die Geschwindigkeitsgesetze wurden bezüglich statistischer sowie physicochemischer Aspekte ^[153] evaluiert. Die Bedeutung von Stoff- und Wärmetransport wurde unter Verwendung des Mears- ^[154], Weisz-Prater-Kriteriums ^[155] sowie der Damköhlerzahl dritter und vierter Ordnung ^[156-157] abgeschätzt. Ausgehend von diesen Kriterien kann der Einfluss von Stoff- und Wärmetransportprozessen unter gleichbleibenden Bedingungen vernachlässigt werden. Weiterhin beinhaltet das kinetische Modell 55 die Überlegungen von Borodzinski et al. ^[45, 158-159], wobei die Reaktionen an zwei verschiedenen Aktivzentren ablaufen. Die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen sowie die Bildung der Butene finden am Aktivzentrum s1 und die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan an s2 statt. Die Aktivzentren variieren jeweils in ihrer Größe, wodurch die Hydrierung von Acetylen und Ethylen örtlich separiert wird. Wie die Arbeit von Götz ^[144] zeigt, lässt sich der Umsatz- und Selektivitätsverlauf mit den Modellen 32 und 34 nur unzureichend beschreiben, sodass im

Folgenden ausschließlich auf das Modell 55 eingegangen wird. Tabelle 4.3 fasst die einzelnen Reaktionen sowie die verwendeten Geschwindigkeitsgesetze des Modells 55 zusammen.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der für die Modellierung betrachteten Reaktionen an den jeweiligen Aktivzentren und die dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetze von Pachulski et al. ^[12, 81].

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Aktivzentrum
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$r_1 = \frac{k_1 p_A p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2}$	s1
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{EY}} p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{A,2} p_A)^2}$	s2
$2 \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$r_3 = \frac{k_3 p_A p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{A,13} p_A)^2}$	s1

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion und Adsorption wurde über Arrhenius (4.13) bzw. einen van 't-Hoff-Ansatz (4.14) bestimmt. Die benötigten Parameter für das Modell 55 sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

$$k_j = k_{j\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (4.13)$$

$$K_{i,j} = K_{i,j\infty} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{Ads}} H_{i,j}}{RT}\right) \quad (4.14)$$

Abschließend müssen die publizierten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{spezifisch}}$, welche sich auf die verwendete Katalysatormasse beziehen, in volumenbezogene Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{volumetrisch}}$ nach Gleichung (4.15) umgerechnet werden. Diese nehmen Bezug auf das Volumen der katalytisch aktiven Schale V_{Schale} , welches sich aus der Geometrie der Katalysatorpellets und der Schalendicke aus Tabelle 4.2 berechnen lässt. Hierbei wird von einer gleichmäßigen Verteilung der aktiven Komponente in der Schale des Katalysators und einer gleichbleibenden Masse an aktiver Komponente pro Katalysatorpellet ausgegangen.

$$k_{\text{volumetrisch}} = \frac{m_{\text{pellet}}}{V_{\text{Schale}}} \cdot r_{\text{spezifisch}} \quad (4.15)$$

Tabelle 4.4: Parameter des kinetischen Modells 55 für die Selektivhydrierung von Acetylen aus der kinetischen Modellierung unter Verwendung von PFR Experimenten.^[12, 81]

Parameter	Einheit	Wert
E_1	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16.4 ± 5.2
E_2	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	11.8 ± 6.0
E_3	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16.3 ± 5.1
k_1	/ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\Sigma n}$	$6.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.6 \cdot 10^{-2}$
k_2	/ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\Sigma n}$	$4.8 \cdot 10^{-4} \pm 1.7 \cdot 10^{-4}$
k_3	/ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\Sigma n}$	$4.9 \cdot 10^{-3} \pm 1.2 \cdot 10^{-3}$
$K_{A1,3}$	/ bar^{-1}	$12.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.7 \cdot 10^{-2}$
K_{A2}	/ bar^{-1}	1.4 ± 0.2
$\Delta_{\text{Ads}} H_{A1,3}$	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-12.8 ± 3.8
$\Delta_{\text{Ads}} H_{A2}$	/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-8.0 ± 4.7

4.1.4. Reaktorkörper

Die einzelnen Stahlteile des Reaktors bzw. der Module werden zu einem einheitlichen Stahlzylinder zusammengefasst. In Analogie zu den bereits beschriebenen Domänen wurde der Wärmetransport über den Energieumsatz beschrieben (4.16). Die thermische Leitfähigkeit k , die Wärmekapazität c_p und die Dichte ρ des Stahlzylinders wurden der implementierten Materialdatenbank von COMSOL Multiphysics® entnommen.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (4.16)$$

4.2. Rechengestützte Geometrie und Randbedingungen

Die Durchgeführten Simulationen basieren auf einer dreidimensionalen spiegelsymmetrischen oder zweidimensionalen axialsymmetrischen Geometrie. Die geometrischen Modelle sind jeweils in Abbildung 4.1 dargestellt. Die geometrischen Modelle des Advanced TEMKIN-Reaktors enthalten zusätzlich Hohlräume, welche auf Toleranzen in der Fertigung und auf konstruktionstechnische Anforderungen zurückzuführen sind. Die Untersuchungen dieser Einflüsse sind in der Arbeit von Götz^[144] aufgeschlüsselt. Ausgehend von den verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten wurde ein vollständig ausgebildetes laminares Strömungsprofil als Eingangsströmung verwendet. Der Systemdruck wurde über den Ausgangsstrom

zusammen mit einem nichtviskosen Zustand definiert. An den Grenzen des freien Fluids wurden Haftbedingungen angenommen, wodurch die Fluidgeschwindigkeit an der Wand auf Null gesetzt wurde und sich eine Grenzschicht ausbildet. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.2.1 zeigen, kann von isothermen Bedingungen ausgegangen werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde während der Simulation von thermischen Bedingungen die Temperatur der äußeren Umgrenzung als konstant gesetzt.

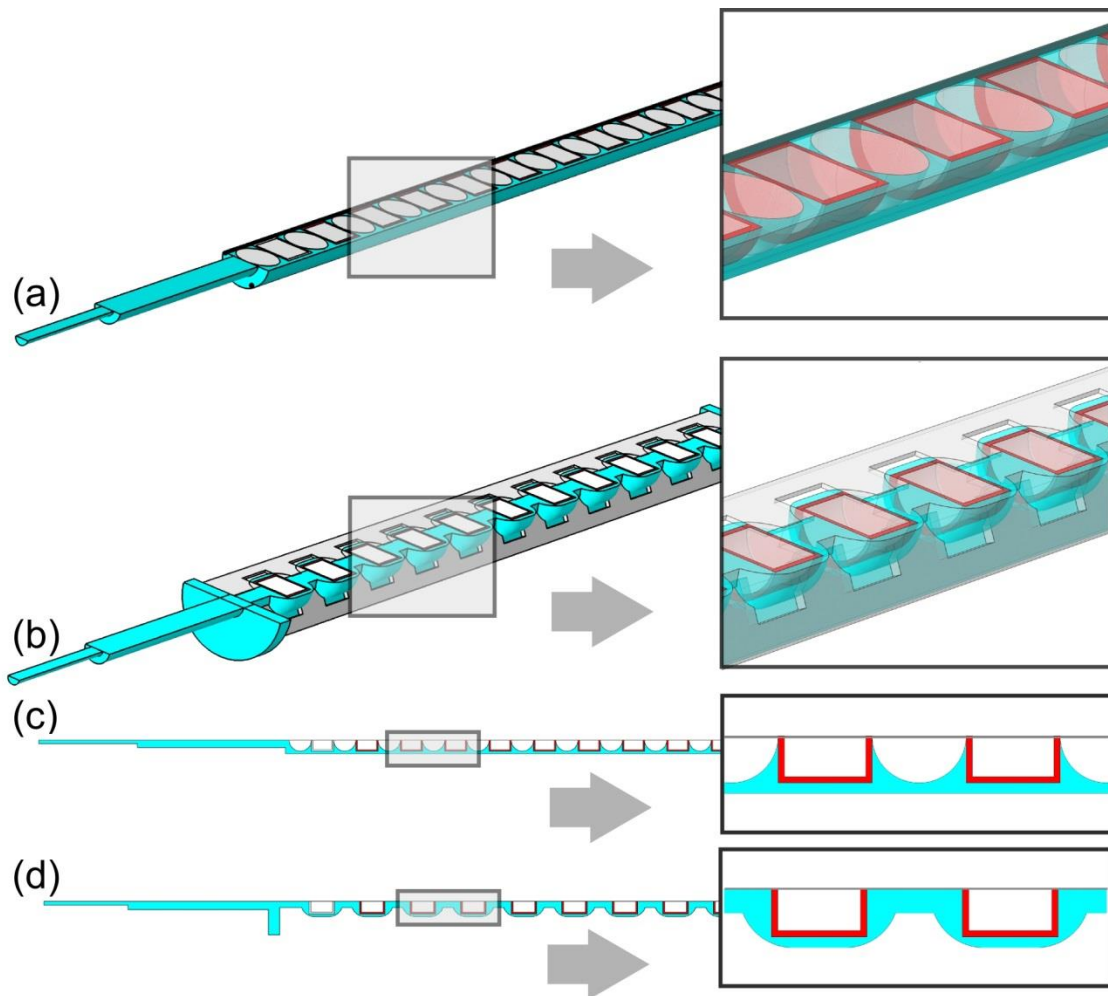


Abbildung 4.1: Dreidimensionalen spiegelsymmetrischen oder zweidimensionalen axialsymmetrischen Geometrie des originalen TEMKIN-Reaktors (a + c) und des Advanced TEMKIN-Reaktors (b + d) ohne dem Reaktorkörper. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren hierbei die verschiedenen Domänen: freies Fluid (cyan), katalytisch aktive Domäne (rot) und das inerte poröse Trägermaterial (weiß). Die Pellethalter sind jeweils in grau dargestellt.

4.3. Numerische Diskretisierung und Lösungsmethoden

Die Simulationen wurden in der Modellierungsoberfläche von COMSOL Multiphysics® 4.3b durchgeführt. Hierbei wurden die implementierten Meshingtools und numerische Solver

verwendet, um Approximative des gekoppelten Gleichungssystems bestehend aus partiellen Differentialgleichungen zu finden. Die computergestützt erzeugten Gitter wurden hinreichend verfeinert, um eine zuverlässige Modelkonvergenz sowie eine minimale Abweichung von kleiner 1 % bei Erhöhung der Anzahl der Gitterelemente in den bestimmten Variablen zu erhalten. Nähere Untersuchungen zur Netzunabhängigkeit sind in der Arbeit von Götz ^[144] zu finden.

Der Aufbau des Rechengitters für die zweidimensionale Geometrie des Advanced TEMKIN-Reaktors ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hierbei wurden die Flächen mittels dreieckiger Elemente unstrukturiert unterteilt. Um die hohen Gradienten in radialer Richtung an den Begrenzungen des Fluid besser abbilden zu können wurden spezielle viereckige Elemente mit großem Seitenverhältnis verwendet.

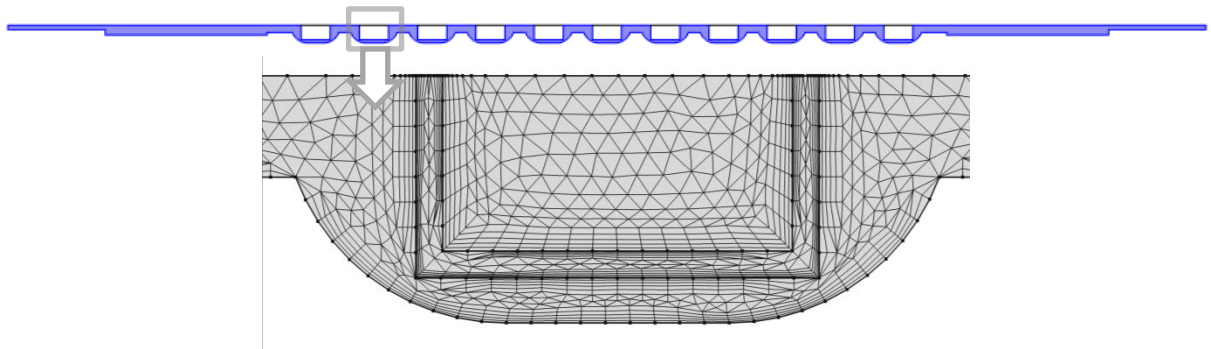


Abbildung 4.2: Exemplarische Darstellung der zweidimensionalen Geometrie mit Detailansichten des Gitters.^[144]

Abbildung 4.3 zeigt eine exemplarische Darstellung des dreidimensionalen Gitters, wobei das Volumen in unstrukturierte Tetraeder unterteilt ist. An den Flächen der Fluidbegrenzungen werden hier prismatische und pyramidale Elemente eingefügt, um die auftretenden Gradienten besser abbilden zu können.

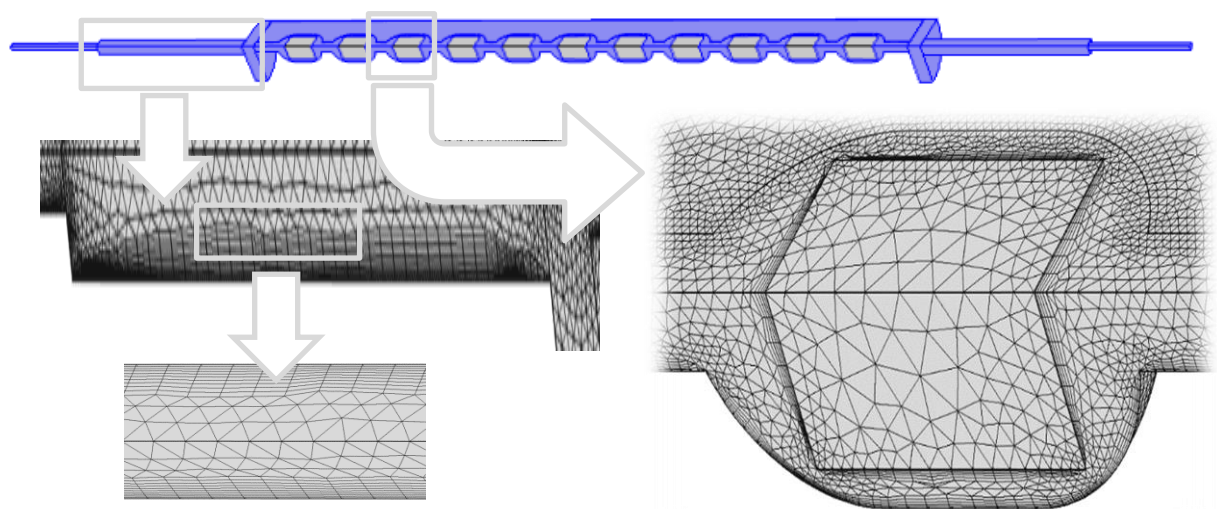


Abbildung 4.3: Exemplarische Darstellung der dreidimensionalen Geometrie mit Detailansichten des Gitters.^[144]

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Der Advanced TEMKIN-Reaktor

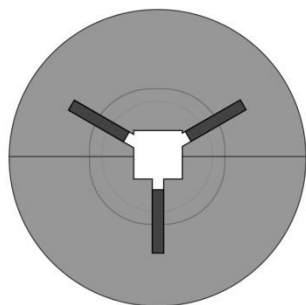
Der Advanced TEMKIN-Reaktor stellt ein innovatives Reaktordesign zur Testung von industriell relevanten Schalenkatalysatoren ohne Veränderung der geometrischen Eigenschaften der derselben dar. Das bereits 1968 vorgestellte Reaktorkonzept von Temkin et al. ^[116] wurde durch Arvindan et al. ^[122] und der Süd-Chemie AG ^[126] in Kooperation mit dem Arbeitskreis Prof. Claus ^[128] optimiert und verfeinert. Im Folgenden wird die Auslegung des Advanced TEMKIN-Reaktors auf die Anforderungen der Selektivhydrierung von Acetylen sowie der verwendeten Katalysatorgeometrie beschrieben. Industriell werden in der Selektivhydrierung von Acetylen zylinderförmige Schalenkatalysatoren mit einer Dimension von 4.5 mm x 4.5 mm eingesetzt.

Über Validierungsmessungen soll die Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit verwendeten Reaktordesigns untersucht werden. Eine Erweiterung der Anlage durch ein Mehrportventil erlaubt die Anwendung des Advanced TEMKIN-Reaktors als Zapfstellenreaktor, dessen Möglichkeiten aufgezeigt werden.

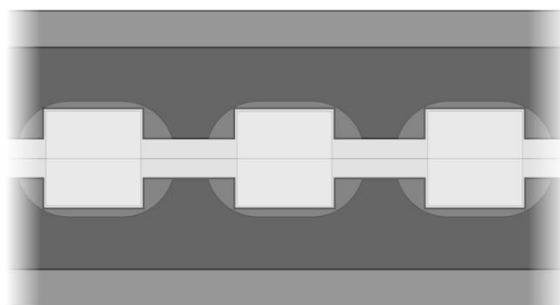
5.1.1. Aufbau des Advanced TEMKIN-Reaktors

Der hier vorgestellte Advanced TEMKIN-Reaktor baut sich aus einzelnen Modulen auf. Jedes Modul besteht aus zwei Hälften eines Stahlzylinders, in welche jeweils 11 Kavitäten gefräst sind. Die Katalysatorformlinge werden mit Hilfe von drei Pellethaltern in der Mitte jeder Kavität fixiert. Die Form der Kavitäten wurde an die verwendeten zylindrischen Katalysatorpellets angepasst und so dimensioniert, dass sich ein Spalt von 0,5 mm zwischen Mantelfläche des Katalysatorformlings und Reaktorwand ergibt. Der Aufbau eines Moduls inklusive Kavitäten und Pellethalter ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Hierbei ist die Form und Größe der Kavitäten variabel auf die der verwendeten Katalysatorformlinge anpassbar.

Front



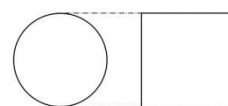
Seite



Pellethalter



Pellet



Kavität

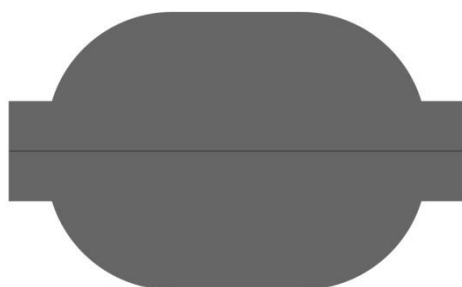


Abbildung 5.1: Aufbau des verwendeten Advanced-TEMKIN Reaktors. (veröffentlicht unter ^[124-125])

Nach dem Einsetzen der Katalysatorpellets werden die beiden Hälften des Stahlzylinders übereinander geklappt und jeweils in eine Reaktorhülse eingeführt, welche sich durch Reaktorköpfe verschließen lässt und in das Leitungssystem der Anlage integriert wird (siehe Abbildung 5.2). Zur Messung der Reaktortemperatur werden Thermoelemente von beiden Seiten der Reaktorhülse angebracht und auf einen Abstand von etwa 1 mm zum ersten und letzten Katalysatorpellet fixiert. Die Reaktorhülsen wiederum sind in einem beheizbaren Aluminiumblock eingebettet (siehe Abbildung 5.2). Der Temperaturgradient entlang eines Reaktormoduls wurde experimentell sowie über FEM-Simulation auf maximal 1 K verifiziert. In der hier vorgestellten Apparatur zum High-Throughput-Screening von zylindrischen Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen werden vier solcher Reaktormodule in Reihe geschaltet.

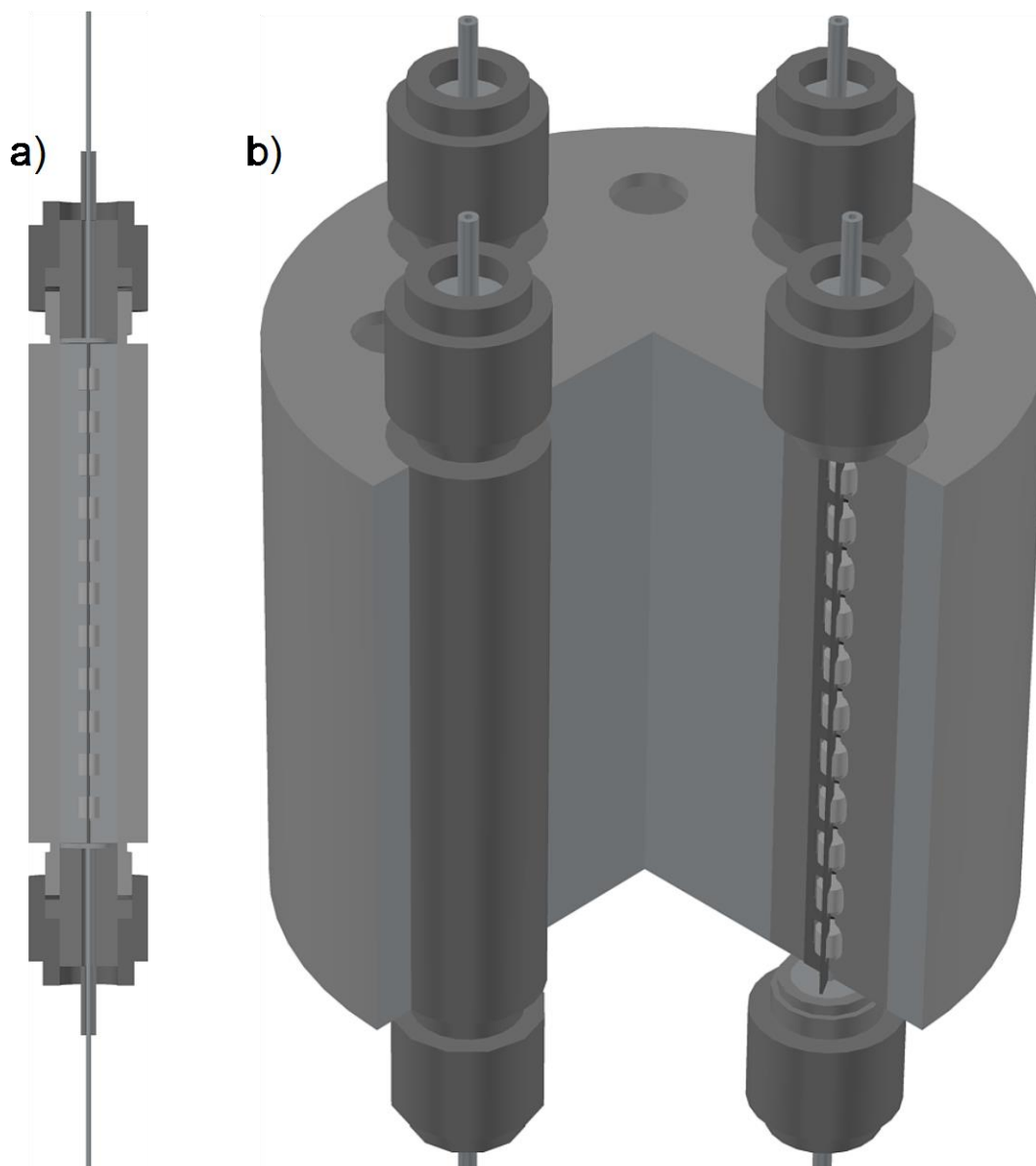


Abbildung 5.2: a) Schematischer Querschnitt des Aufbaus eines Reaktormoduls mit Reaktorhülse, Köpfen, Thermoelementen und den gefüllten Halbzylindern und b) des kompletten Reaktorblocks samt vier Modulen und Heizblock. (veröffentlicht unter ^[124-125])

Das Anlagenfließbild ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Eine Besonderheit der hier vorgestellten Apparatur ist die Verschaltung des Advanced TEMKIN-Reaktors mit einem 6-Wege-Mehrportventil von VICI, welches es ermöglicht, die vier in Reihe geschalteten Reaktormodule als Zapfstellenreaktor zu verwenden. Hierbei wird das Probennahmeventil des Gaschromatographen in verschiedene Positionen zwischen die Module der Apparatur geschaltet. Entscheidend dabei ist, dass zu jedem Zeitpunkt alle Module komplett durchströmt werden und kein Abschnitt des Reaktors im ruhenden Gasgemisch verweilt, was eine starke Desaktivierung zur Folge hätte.

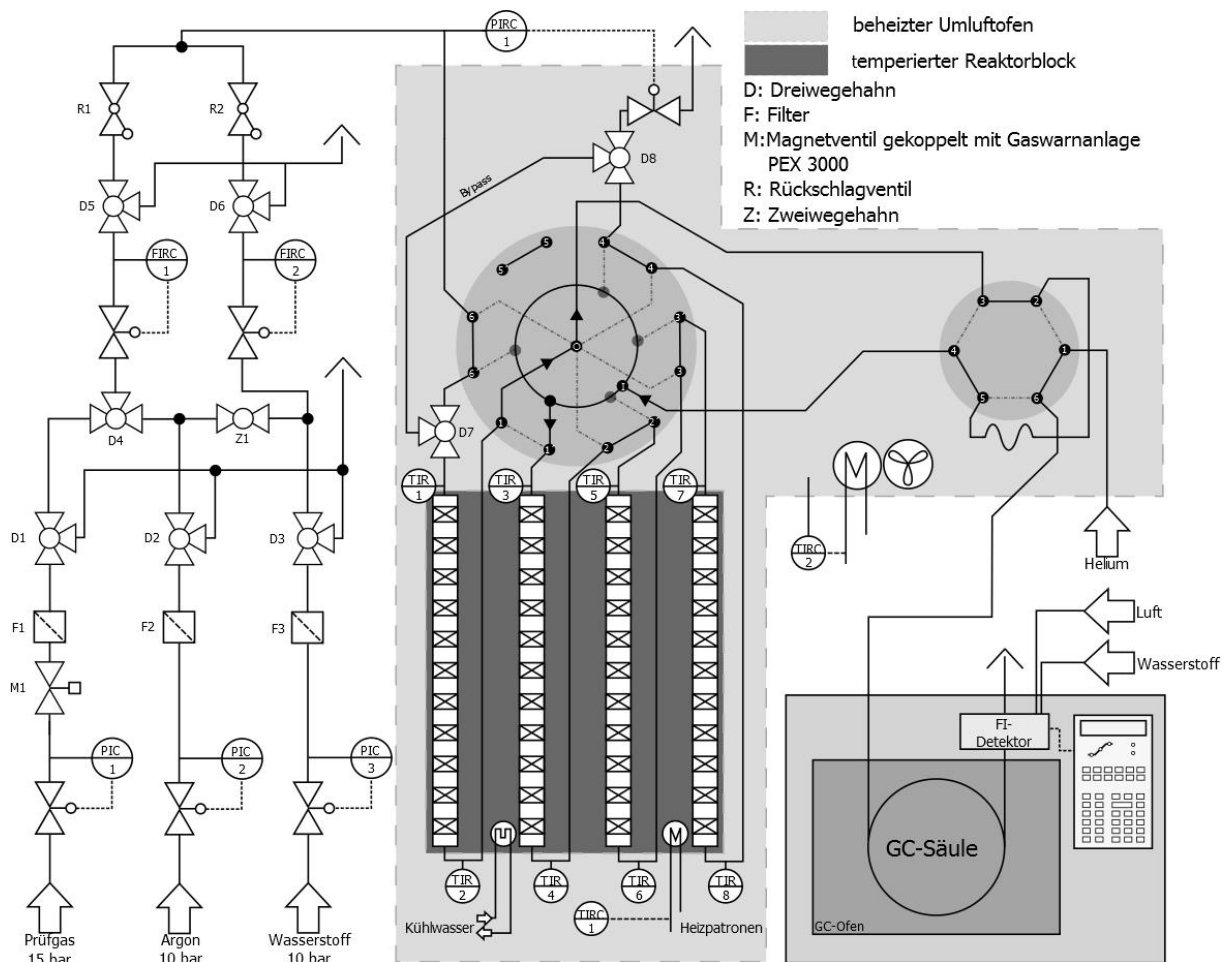


Abbildung 5.3: Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors. (veröffentlicht unter ^[124-125])

5.1.2. Validierung der Testanlage

Für die Validierung des Advanced TEMKIN-Reaktors wurde die Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen an drei industriellen Schalenkatalysatoren ausgewählt. Dabei handelt es sich um die silberhaltigen Katalysatoren B und C sowie Katalysator D als silberfreie Variante von Katalysator C, die Kenndaten dieser Katalysatoren sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.^[12, 80] Das verwendete Prüfgasgemisch ist industriellen tail-end Bedingungen nachempfunden und besteht aus einem stöchiometrischen Verhältnis aus Acetylen und Wasserstoff sowie einem Überschuss an Ethylen, die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 3.4 wiederzufinden. Das Umsatzverhalten X_{Acetylen} in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} , oder auch als Verhältnis von Katalysatormasse zu Feedstrom W/F bekannt, ist in Abbildung 5.4 für die drei Katalysatoren dargestellt. Über eine Doppelbestimmung der Schalenkatalysatoren lassen sich Aussagen über die Reproduzierbarkeit und die Fehlergrenzen treffen.

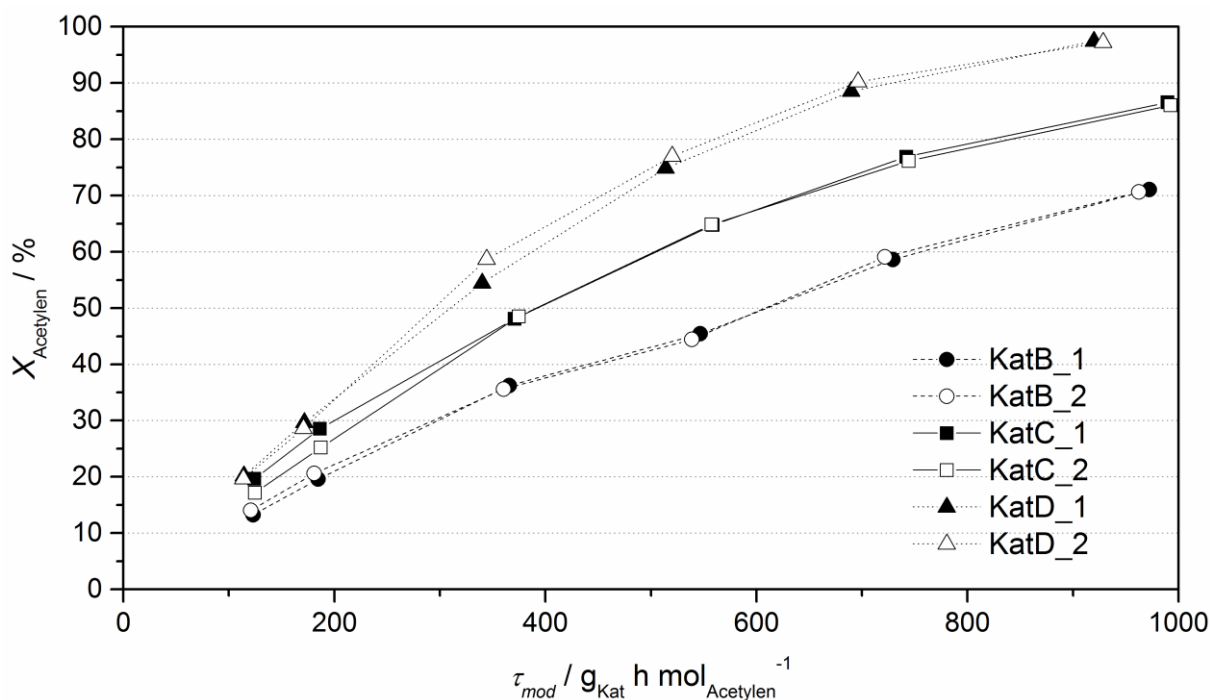


Abbildung 5.4: Umsatz von Acetylen $X_{Acetylen}$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} aus den Untersuchungen von industriellen Schalenkatalysatoren, jeweils doppelt bestimmt ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[124-125])

Wie erwartet können für den silberfreien Pd/Al₂O₃-Schalenkatalysator D im Vergleich zu den Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren B und C im gesamten Verweilzeitbereich mit bis zu 27 % deutlich höhere Umsätze beobachtet werden, was mit dem aus der Literatur bekannten Ergebnissen zum Einfluss von Silber als Promoter in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen einhergeht.^[35] Dies spiegelt sich ebenso im Umsatzverhalten der Katalysatoren B und C wieder. Durch den deutlich höheren Silberanteil bei gleicher Palladiumbeladung weist der Katalysator C hier höhere Umsätze auf. Trotz der deutlich höheren Umsätze bei vergleichbaren modifizierten Verweilzeiten zeigt der Katalysator C im Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (siehe Abbildung 5.5) die höchsten Selektivitäten zu Ethylen mit 83 % im Vergleich zu Katalysator B. Pachulski et al.^[12, 80] begründeten diese Beobachtung durch eine stärkere Verdünnung der Palladiumoberfläche durch den Promotor Silber. Des Weiteren ist ein Absinken der Ethylenselektivität bei Katalysator C oberhalb von 80 % Umsatz festzustellen, wobei Katalysator B bereits bei Umsätzen über 60 % deutlich geringere Selektivitäten aufweist. Der Pd/Al₂O₃-Schalenkatalysator D zeigt ca. 6 % geringere Ethylenselektivitäten. Der drastische Selektivitätseinbruch ist verbunden mit einer verstärkten Bildung an Ethan. Eine Begründung für dieses Selektivitätsverhalten kann in der deutlich stärkeren Adsorption von Acetylen an Palladium im Vergleich zu Ethylen gesehen werden und damit an einer begrenzten Verfügbarkeit von Aktivzentren für die Folgehydrierung zum

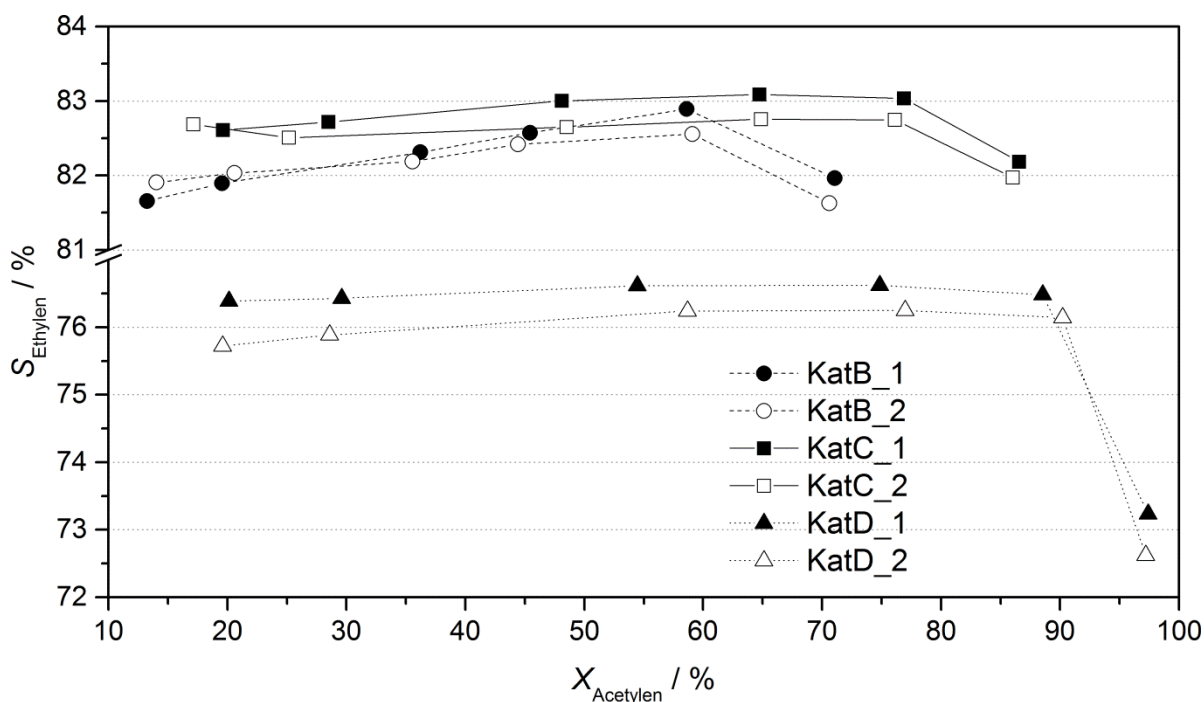


Abbildung 5.5: Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus der Variation der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} jeweils doppelt bestimmt ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[124-125])

Ethan. Bei höheren Umsätzen sinkt allerdings der Partialdruck an Acetylen deutlich, wobei die Adsorption des Ethylens begünstigt wird und damit die Bildung von Ethan.^[10-11] Die in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 dargestellten Testergebnisse liefern eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Katalysatoren hinsichtlich ihres Umsatz- und Selektivitätsverhaltens. Die Abweichungen der Selektivität bewegen sich im Bereich von maximal 0.7 % und die der Aktivitäten um maximal 2 %. Mögliche Fehler sind katalysatorseitig zu suchen und entstehen durch Inhomogenitäten der Schale bedingt durch den Herstellungsprozess. Aufgrund dieser sehr guten Reproduzierbarkeit und einer damit verbundenen exzellenten Vergleichbarkeit unterschiedlicher Katalysatoren ist eine Grundvoraussetzung für eine Testung von bereits hoch optimierten Katalysatorsystemen gegeben, da sich die Umsatz- und Selektivitätssteigerung lediglich im Bereich von wenigen Prozentpunkten bewegt.

Abbildung 5.6 zeigt die Selektivitäten des literaturbekannten Nebenproduktspektrums der drei untersuchten industriellen Katalysatoren, wodurch sich das unterschiedliche Verhalten der Ethylenselektivitäten aus Abbildung 5.5 erklären lässt. Dabei wurden die in der Literatur beschriebenen Nebenprodukte Ethan, 1-Buten, cis-Buten, trans-Buten und 1,3-Butadien gefunden.^[12] Die höchsten Selektivitäten zu Ethan und den C₄-Komponenten werden für den silberfreien Katalysator D beobachtet, was insgesamt zu einem Selektivitätsunterschied zu Ethylen von rund 7 % in Vergleich zu den beiden silberhaltigen Schalenkatalysatoren führt.

Diese Beobachtungen stützen die bereits literaturbekannten Erkenntnisse zur promotierenden Wirkung von Silber in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen.^[35, 80] Nur geringe Unterschiede können in der Betrachtung der silberhaltigen Katalysatoren B und C ausgemacht werden. Katalysator B weist im Vergleich etwa 1.5 % höhere Selektivitäten zu 1,3-Butadien auf, allerdings ist die Hydrieraktivität zu Ethan und 1-Buten für Katalysator C leicht erhöht. Diese Unterschiede erweisen sich als sehr gering und liegen im Bereich oder nur geringfügig über der Standardabweichung. Entsprechend dieser Nebenproduktselektivitäten ergeben sich für Katalysator B und C nahezu gleiche Ethylenselektivitäten, wie bereits beschrieben.

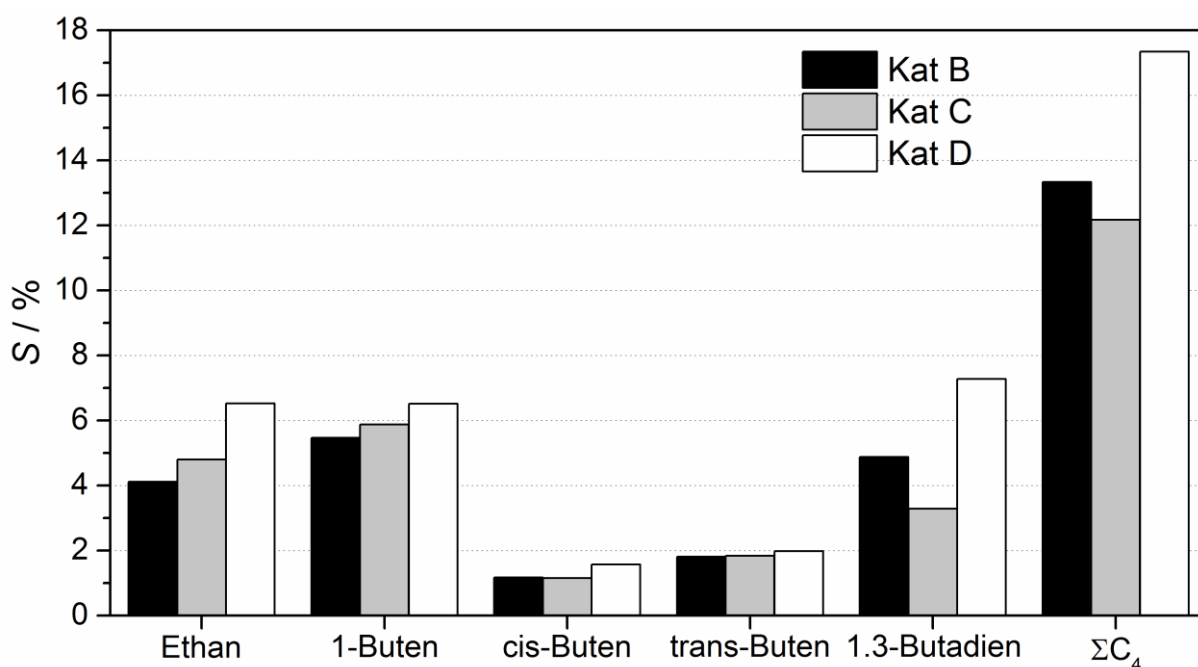


Abbildung 5.6: Selektivitäten der beobachteten Nebenprodukte Ethan sowie der einzelnen C₄-Komponenten für die drei untersuchten Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$).

Die Ergebnisse zeigen einen linearen Anstieg des Umsatzes bis zu rund 70 % durch eine Erhöhung der modifizierten Verweilzeit (Abbildung 5.4). Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass in diesem Umsatzbereich von keiner Beeinflussung der Reaktion durch äußere Stofftransportlimitierung oder von Wärmetransport ausgegangen werden kann. In den FEM-Simulationen konnte dem advanced TEMKIN-Reaktor ein nahezu ideales Verhalten bezogen auf Stoff- und Wärmetransport bescheinigt werden (siehe Abschnitt 5.2). Diese theoretischen Erkenntnisse sollen durch experimentelle Daten gestützt und validiert werden. Für eine Überprüfung auf äußere Transportlimitierung im Festbettreaktor „wird der Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, mit deren Zunahme sich der Stoff- und Wärmeübergang erhöht, bei konstanter modifizierter Verweilzeit gemessen. Bringt

eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit keine Erhöhung des Umsatzes, dann ist dies ein Hinweis, dass der Ablauf der chemischen Reaktion nicht durch äußere Transportvorgänge behindert wird“^[2]. Durch die Zapfstellenmodifikation des Advanced TEMKIN-Reaktors konnte bei vier verschiedenen modifizierten Verweilzeiten gemessen werden, wobei die eingesetzte Katalysatormasse variiert wurde und der Volumenstrom des acetylenhaltigen Prüfgases entsprechend angepasst wurde. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der eingesetzten Katalysatormasse des verwendeten Katalysators C findet sich in Abbildung 5.7 wieder.

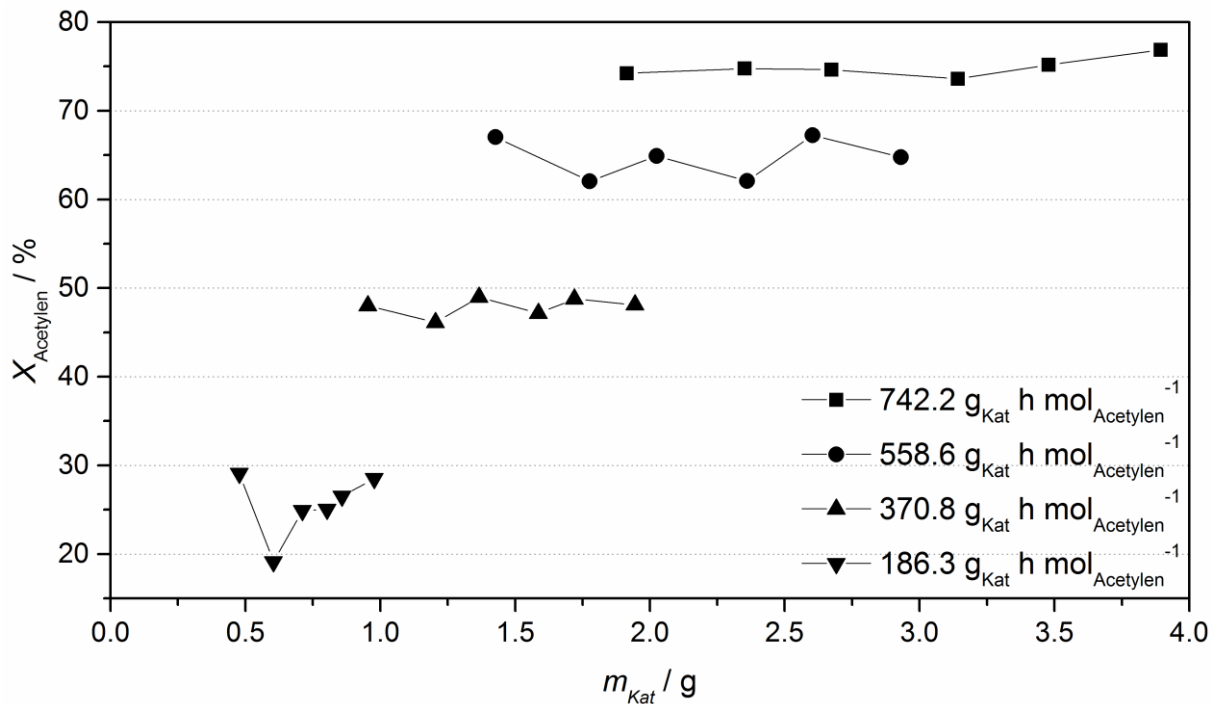


Abbildung 5.7: Überprüfung auf äußere Transportphänomene im Advanced TEMKIN-Reaktor für die Selektivhydrierung von Acetylen mit Katalysator C ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$).

Grundsätzlich lässt sich erkennen, dass durch eine Erhöhung der Katalysatormasse bzw. des Volumenstroms bei konstanter τ_{mod} keine höheren Umsätze erzielt werden. Schlussfolgernd kann man hier davon ausgehen, dass keine äußere Transportlimitierung vorliegt. Diese Aussage lässt sich für die vier untersuchten modifizierten Verweilzeiten wiederfinden. Allerdings treten starke Schwankungen bei den Untersuchungen von $186.3 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}_{Acetylen}^{-1}$ bzw. im Bereich von geringen Katalysatormassen auf. Da sich allerdings keine Tendenzen in den Schwankungen wiederfinden lassen, können diese auf ungleichmäßige Beladungen und Texturen der Katalysatoren zurückgeführt werden, anstatt auf Transportphänomene. Die Standardabweichungen der beobachteten Umsätze bei den 3 weiteren modifizierten Verweilzeiten bewegen sich im Bereich von maximal $\pm 2\%$. Diese sind ähnlich den Reproduzierbarkeitsversuchen und gehen aus den oben genannten Probleme hervor. Die Selektivhydrierung von Acetylen unter den gegebenen Bedingungen im Advanced TEMKIN-

Reaktor obliegt dementsprechend keiner äußeren Transportlimitierung. Weiterhin lässt sich festhalten, dass sich mit dem hier vorgestellten Reaktortyp reproduzierbare und aussagekräftige Ergebnisse ab einer Katalysatormasse von rund 1 g erzielen lassen.

Ein Hauptgrund für die Entwicklung des TEMKIN-Reaktors sind die von Temkin et al. [116] postulierten auftretenden Wandeffekte und die axiale Rückvermischung bei der Testung von Schalenkatalysatoren in einem zu klein dimensionierten Laborreaktor. Um dies zu umgehen und um Kosten für Katalysator und Edukt zu sparen, werden Schalenkatalysatoren bekanntermaßen zerkleinert getestet, wobei gravierende Veränderungen an der Geometrie des Katalysators und damit auch an den Stoff- und Wärmeübergangseinflüssen vorgenommen werden. Um diese Einflüsse abschätzen zu können, wurde eine vergleichende Untersuchung des Katalysators C in einem einfachen Rohrreaktor mit einer 200 μm bis 500 μm Siebfraktion durchgeführt. Der Vergleich des gemörserten Katalysators, vermessen im Rohrreaktor, und des intakten Schalenkatalysators, untersucht im Advanced TEMKIN-Reaktor, in Abbildung 5.8 zeigt eine deutlich höhere Aktivität des intakten Formkörpers.

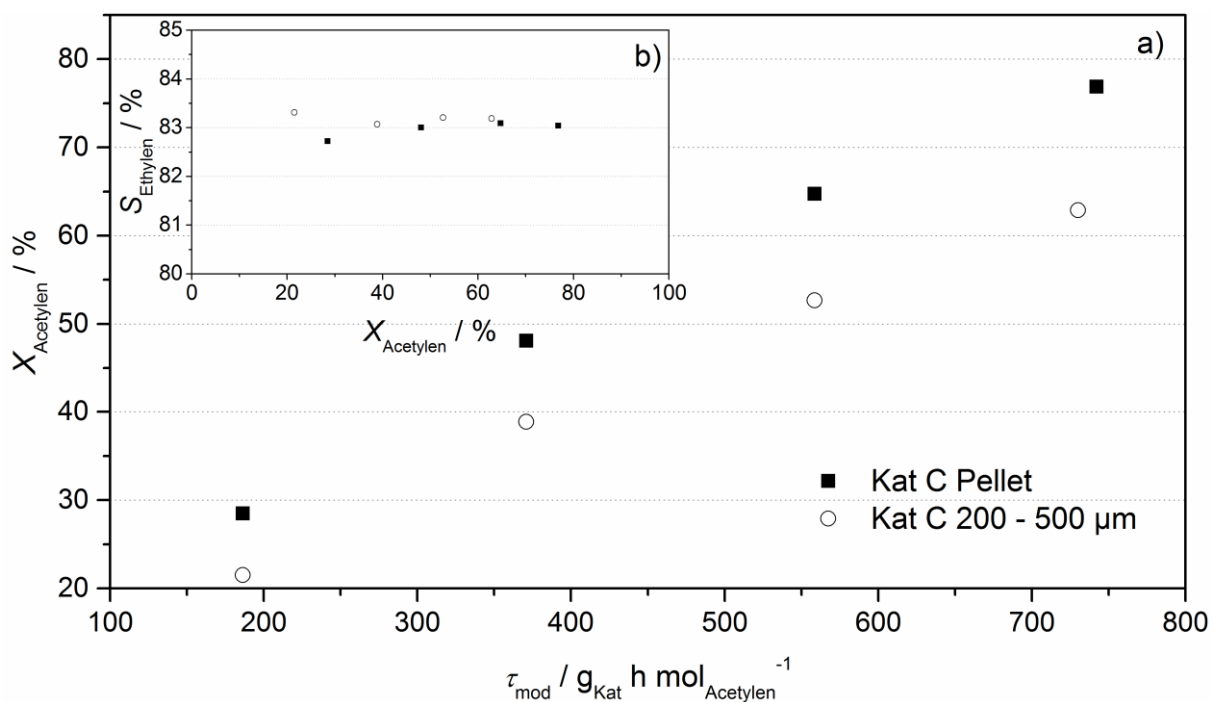


Abbildung 5.8: a) Vergleich des Umsatzverhaltens von Katalysator C als intakter Schalenkatalysator untersucht im Advanced TEMKIN-Reaktor und als 200 μm bis 500 μm Pulver im Rohrreaktor und das daraus folgende Selektivitäts-Umsatz-Verhalten b) ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$).

Die Differenz des Umsatzes beträgt bis zu 14 %, hierfür kann eine unzureichend homogene Durchströmung des Katalysatorbetts als Ursache genannt werden. Durch die definierte Anordnung und Umströmung der Katalysatorpellets im Advanced TEMKIN-Reaktor sind die genannten Wandeffekte und Randgängigkeiten, wie sie im Festbett bei der Testung von

Pulvern beobachtet werden, zu vernachlässigen. Die Selektivitäten sind hingegen identisch und weisen keine Abhängigkeit von der Art der verwendeten Testung auf. Diese Aussage lassen sich grundsätzlich in allen Messungen an Schalenkatalysatoren wiederfinden, Selektivitätsänderungen können erst in Umsatzbereichen über 80 % beobachtet werden. Eine Begründung für diese regulierte Selektivität kann in der deutlich stärkeren Adsorption von Acetylen an Palladium im Vergleich zu Ethylen gesehen werden und damit an einer begrenzten Verfügbarkeit von Aktivzentren für die Ethylenhydrierung bei höheren Partialdrücken an Acetylen bzw. bei geringen Umsätzen.^[10-11]

Weiterhin wurden keine Blindumsätze des reinen Edelstahlreaktors sowie des α -Al₂O₃-Trägermaterials bis zu 100 °C festgestellt. Eine nähere Ausführung hierzu ist im Anhang 8.2 zu finden.

Wie die Validierungsergebnisse zeigen, bietet sich der hier vorgestellte Advanced TEMKIN-Reaktor durch sein definiertes Strömungsbild und den exzellenten Wärmeübergangseigenschaften für die Testung von unzerkleinerten industriellen Schalenkatalysatoren an. Die Form der Kavitäten ist variabel auf die Kontur der Katalysatorformlinge anpassbar. Es ergibt sich eine exzellente Reproduzierbarkeit und Differenzierung zwischen mehreren Katalysatorsystemen, wobei die Unterschiede ausschließlich auf das Katalysatorsystem und nicht den Reaktor zurückgeführt werden können. Durch seinen einfachen und robusten Aufbau sowie die geringen notwendigen Katalysator- und Eduktmengen für einen Test, sind alle Voraussetzungen für eine schnelle, kostengünstige und präzise Optimierung von Prototypen bis hin zu bereits etablierten Katalysatorsystemen für den industriellen Einsatz geschaffen. Neben der Möglichkeit, die tatsächliche Performance der Schalenkatalysatoren evaluieren zu können, bietet dieses Reaktorsystem weitere Anwendungsmöglichkeiten. Die einzelnen Module können sowohl in Reihe als auch parallel geschaltet werden und erlauben somit ein High-Throughput-Screening. Die experimentell und über Simulation (Abschnitt 5.2) evaluierten exzellenten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften des Advanced TEMKIN-Reaktors favorisieren diesen Reaktor zur Ermittlung von kinetischen Daten an Schalenkatalysatoren. Die vorgestellte Zapfstellenkonfiguration ermöglicht nicht nur eine schnelle Messung der Kinetik, sondern es lässt sich dadurch ein mehrschichtiger Festbettreaktor im Labor nachstellen. Mehrstufige Reaktionen wie die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure über Acrolein oder die Herstellung von Methacrylsäure, ausgehend von Isobuten über Methacrolein, sind denkbar.^[126]

5.2. Numerische Modellierung des Advanced TEMKIN-Reaktors

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der numerischen Modellierung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen im Advanced TEMKIN-Reaktor. Die verwendeten Modelle werden mittels Pulsexperimenten und katalytischen Untersuchungen validiert. Auf dieser Basis wird anschließend die ursprüngliche, von Temkin et al. ^[116] vorgeschlagene Bauform, mit dem Advanced TEMKIN-Reaktor verglichen.

5.2.1. Validierung der verwendeten Modelle

Die Validierung der Modelle für innere und äußere Stofftransportvorgänge erfolgte über Pulsexperimente bei Raumtemperatur wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Hierfür wurde das experimentell bestimmte Eingangssignal als instationäre Randbedingung für die zeitabhängige Pulssimulation verwendet. Der Advanced TEMKIN-Reaktor wurde dabei zum einen mit unporösen Aluminiumpellets und zum anderen mit dem porösen Aluminiumoxidträgerpellets gefüllt, um den Einfluss der intrapartikulären Diffusion zu klassifizieren. Die berechnete Pulsform am Rektorausgang aus einem dreidimensionalen Modell ist vergleichend in Abbildung 5.9 mit dem experimentellen Werten dargestellt. Unter Verwendung von unporösen Aluminiumpellets ohne intrapartikulärer Diffusion ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation festzustellen (Abbildung 5.9a). Geringfügige Unterschiede können unter Hinzunahme der intrapartikulären Diffusion festgestellt werden (Abbildung 5.9b). Diese Abweichungen lassen sich auf eine variierende Porosität der verwendeten Aluminiumoxidträgerpellets zurückführen. Wie aus Abbildung 5.9 zu entnehmen erhöht sich die beobachtete und simulierte mittlere Verweilzeit beim Übergang von unporösen zu porösen Pellets, was auf einen intrapartikulären Stofftransport im porösen

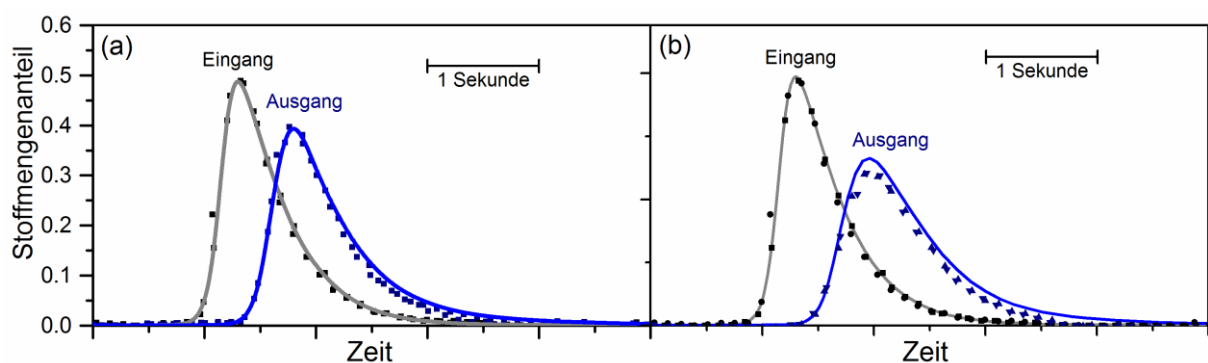


Abbildung 5.9: Gemessene (Punkte) und vorhergesagte Signalform (Linien) aus Pulsexperimenten ($V_{\text{Träger}} = 176 \text{ Nml min}^{-1}$) im Advanced TEMKIN-Reaktor gefüllt mit unporösen Aluminiumpellets (a) und porösen Al₂O₃-Trägerpellets. Das gemessene Signal am Eingang des Reaktors diente als Eingangsrandbedingung der Stoffmengenkonzentration in der Simulation (veröffentlicht unter ^[144]).

Medium zurückgeführt werden kann. Die gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation sowie die Abbildung von Diffusionseinflüssen im porösen Trägermaterial beschreiben eine erfolgreiche Validierung der Modellierung des Stofftransports. Unabhängig davon sind dreidimensionale Rechnungen sehr rechen- und zeitintensiv. In Anbetracht der steigenden Komplexität durch die Implementierung des Reaktionsnetzwerkes ist eine Verwendung eines zweidimensionalen axialsymmetrischen Modells wünschenswert, um den Rechenbedarf zu reduzieren. Abbildung 5.10 vergleicht die simulierten Antwortsignale der Verweilzeitexperimente für die beiden geometrischen Modelle und dem Experiment. Es lassen sich lediglich geringfügige Unterschiede zwischen dem dreidimensionalen und dem zweidimensionalen axialsymmetrischen Modell feststellen. Die Abweichungen können auf eine leicht veränderte Geometrie zurückgeführt werden, da unter Verwendung des zweidimensionalen axialsymmetrischen Modells fertigungsbedingte Hohlräume, wie in Abschnitt 4.2 erwähnt, nur unzureichend dargestellt werden können. Abgesehen davon sind die beobachteten Unterschiede nur sehr gering, weshalb im weiteren Vorgehen ausschließlich das zweidimensionale axialsymmetrische Modell verwendet wird.

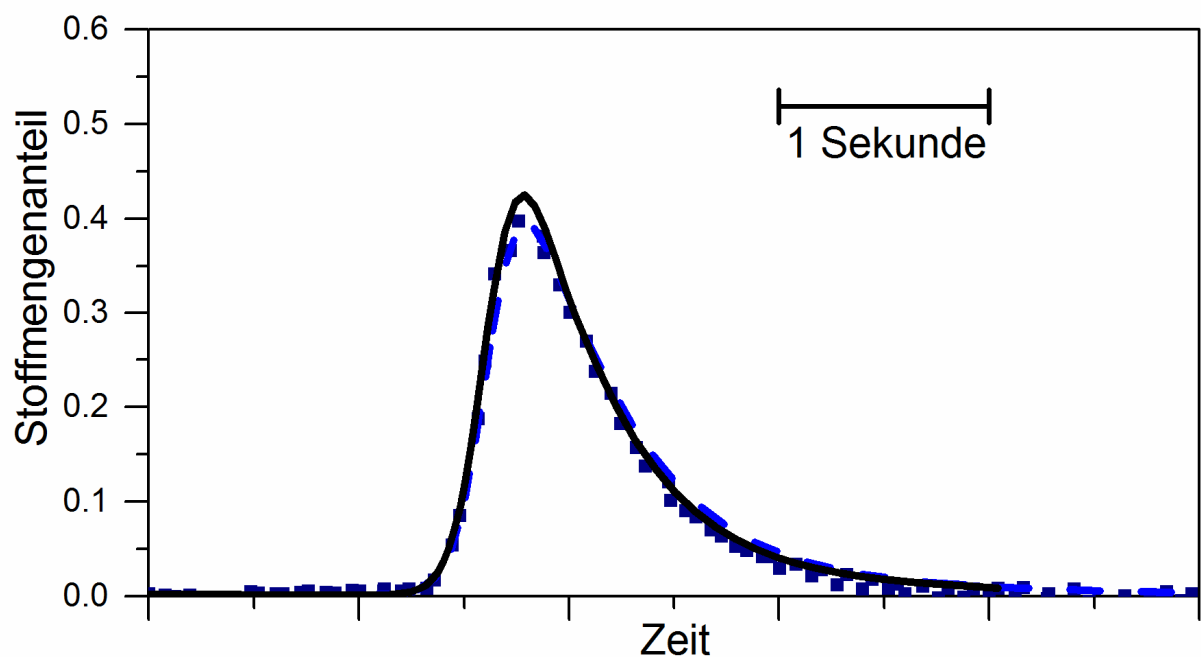


Abbildung 5.10: Gemessene (Punkte) und vorhergesagte Signalform am Reaktorausgang unter Verwendung eines dreidimensionalen (gestrichelte blaue Linie) oder eines zweidimensionalen axialsymmetrischen (schwarze Linie) Modells des Advanced TEMKIN-Reaktors ($V_{\text{Träger}} = 176 \text{ Nml min}^{-1}$, Raumtemperatur) (veröffentlicht unter ^[144]).

Die Implementierung eines katalytisch aktiven Bereichs, des Reaktionsnetzwerkes und der Reaktionskinetik nach dem Modell 55 von Pachulski et al. ^[12, 81] erlaubt eine Berechnung von

Umsatz und Selektivitäten. Hierbei wurde wie oben beschrieben ein zweidimensionales axialsymmetrisches Modell und stationäre Bedingungen angenommen. Abbildung 5.11 stellt einen Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen reaktionstechnischen Ergebnissen nach den einzelnen Modulen des Advanced TEMKIN-Reaktors dar, wobei signifikante Unterschiede zu beobachten sind. In Anlehnung an den literaturbekannten Mechanismus ist die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan räumlich von der Hydrierung von Acetylen und der Bildung von C₄-Komponenten abgetrennt. Die beobachteten Unterschiede der Selektivitäten und Umsätze aus Abbildung 5.11 lassen sich auf eine variierende spezifische Anzahl dieser zwei verschiedenen Aktivzentren s1 und s2 zurückführen.^[45, 158-159] Das verwendete kinetische Modell 55 von Pachulski et al.^[12, 81] basiert auf diesen mechanistischen Überlegungen und zeigt für die C₄-Selektivität eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation.

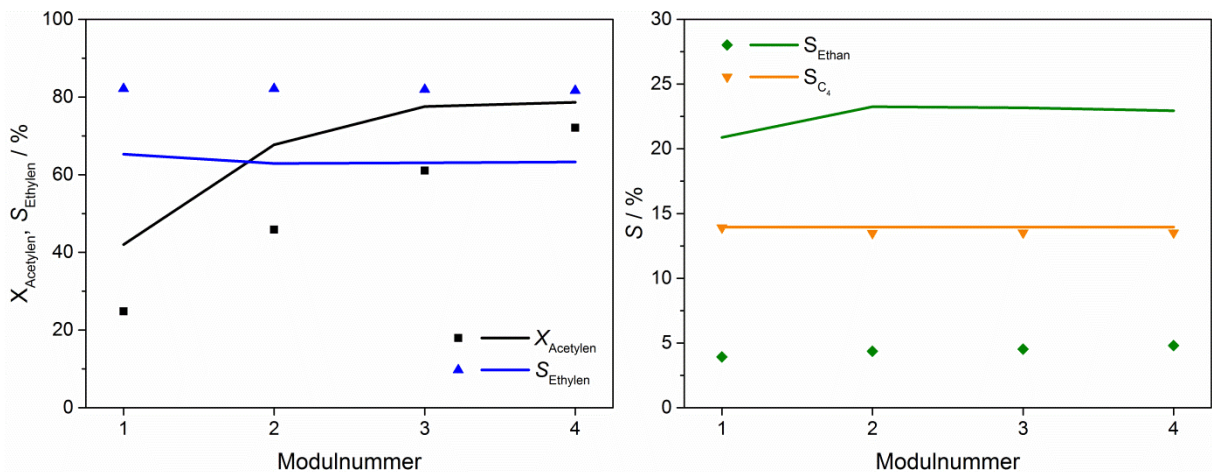


Abbildung 5.11: Vergleich von Umsatz an Acetylen und den Selektivitäten zwischen dem Experiment (Punkte) und der Modellierung (Linien) ohne Korrekturfaktoren für die Reaktionsgeschwindigkeiten (veröffentlicht unter ^[144]).

Die Aktivzentren s1 und s2 bilden sich während der Reaktion durch die Ablagerung von höheren Kohlenwasserstoffen und Verkokungen aus.^[45, 158-159] Entsprechend sensibel ist die Ausbildung dieser Zentren in Bezug auf die thermischen Bedingungen im Reaktor (z. Bsp. Hot-Spots). Das Auftreten von Hot-Spots ist im Advanced TEMKIN-Reaktor aufgrund seines guten thermischen Kontakt zwischen Katalysatorpellet und temperierter Reaktorwand sowie der räumlichen Trennung der Pellets vernachlässigbar. Schlussfolgernd sind die thermischen Bedingungen im Advanced TEMKIN-Reaktor und im PFR, welcher für die kinetische Untersuchung verwendet wurde, nicht identisch. Die variierende spezifische Anzahl der zwei verschiedenen Aktivzentren s1 und s2 wurde über die Einführung der Korrekturfaktoren f_{s1} und f_{s2} im kinetischen Modell für den Advanced TEMKIN-Reaktor nach Gleichung (5.1) berücksichtigt. Der Korrekturfaktor f_{s1} bezieht sich auf das Aktivzentrum s1 für die

Selektivhydrierung von Acetylen und die Bildung der C₄-Komponenten. Die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan an s₂ wird über f_{s2} korrigiert.

$$k_{TEMKIN} = f_{Sj} \cdot k_{PFR} \quad (5.1)$$

Für die Bestimmung der optimalen Korrekturfaktoren wird die Summe der quadratischen Abweichungen von den simulierten zu den experimentelle Umsätzen und Selektivitäten bei Variation der beiden Korrekturfaktoren betrachtet sowie die Fehlerquadratsumme FQS minimiert.

$$FQS = \sum_{Modul=1}^4 \left(\frac{1}{4} (X_{Acetylen}^{meas} - X_{Acetylen}^{cal})^2 + \frac{1}{4} (S_{Ethylen}^{meas} - S_{Ethylen}^{cal})^2 + \frac{1}{4} (S_{Ethan}^{meas} - S_{Ethan}^{cal})^2 + \frac{1}{4} (S_{C4}^{meas} - S_{C4}^{cal})^2 \right) \quad (5.2)$$

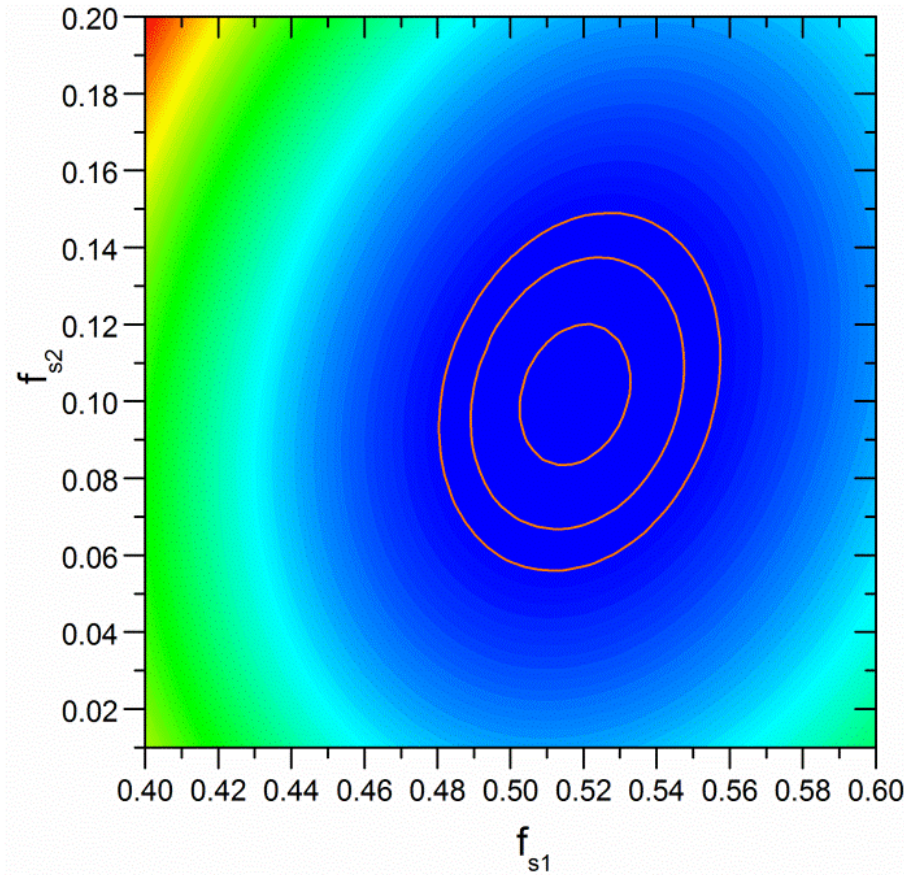


Abbildung 5.12: Fehlerquadratsumme (FQS, blau: niedrig; rot: hoch) bei der Variation der Korrekturfaktoren f_{s1} und f_{s2} (veröffentlicht unter ^[144]).

Abbildung 5.12 zeigt die Fehlerquadratsumme während der Parametervariation. Ein globales Minimum konnte bei $f_{s1}=0.517$ und $f_{s2}=0.102$ ausgemacht werden. Unter Verwendung dieser Korrekturfaktoren nach Gleichung (5.1) kann eine exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation beobachtet werden (Abbildung 5.13). Das kinetische Modell wurde somit für die Simulation validiert und wird für weitere Untersuchungen für Abschnitt 5.2.2 benutzt. Des Weiteren konnte der Umsatz- und Selektivitätsverlauf bei verschiedenen Temperaturen abgebildet werden. Weitere Informationen sind in der Arbeit von Götz ^[144] zu finden.

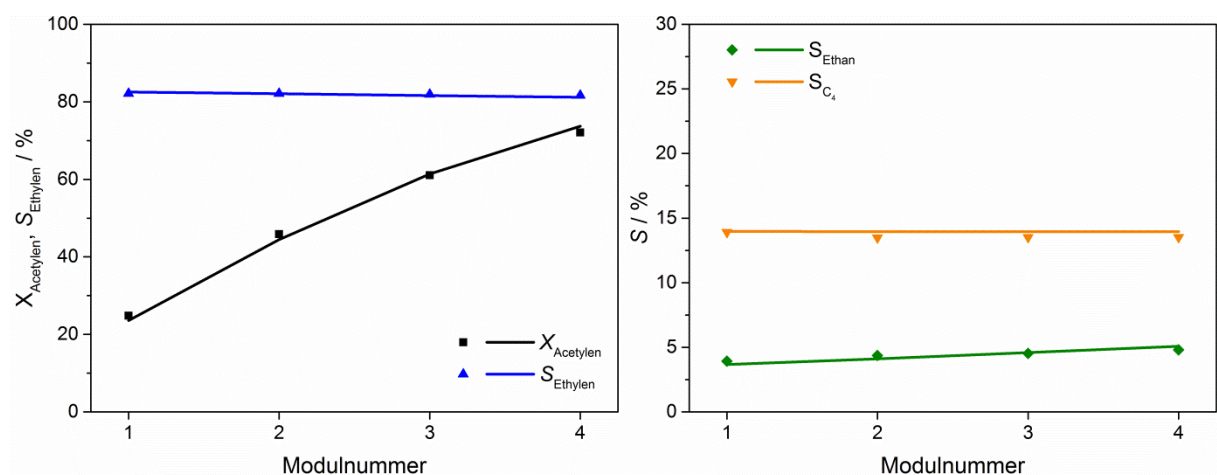


Abbildung 5.13: Vergleich von Umsatz an Acetylen und den Selektivitäten zwischen dem Experiment (Punkte) und der Modellierung (Linien) unter Verwendung der optimierten Korrekturfaktoren f_{sj} für die Reaktionsgeschwindigkeiten (veröffentlicht unter ^[144]).

5.2.2. Vergleich des Advanced TEMKIN-Reaktors mit der ursprünglichen Bauform

Die Performance des Advanced TEMKIN-Reaktors wurde vergleichend mit der originalen Version von Temkin et al. ^[116] mittels Simulation untersucht. Die Studie beschäftigt sich hierbei mit dem Einfluss von Temperatur und Stofftransport auf die Reaktion. Der folgende Abschnitt befasst sich demzufolge mit den thermischen Bedingungen sowie innerer und äußerer Stofftransportlimitierung während der Selektivhydrierung von Acetylen. Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurden die verwendeten Modelle für die Simulation erfolgreich validiert.

Chemische Reaktionen bzw. deren Kinetiken verhalten sich aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit sehr sensitiv auf die thermischen Bedingungen im Reaktor. Vor allem für kinetische Untersuchungen sind isotherme Bedingungen wünschenswert, allerdings sind diese im PFR in der experimentellen Praxis nur schwer zu erreichen. Demgegenüber postulierten Temkin et al. ^[116] isotherme Bedingungen in ihrem neuen Reaktordesign, bedingt durch einen schmalen Spalt zwischen Reaktorwand und Katalysatorpellet und den damit verbundenen sehr guten Wärmetransporteigenschaften. Dagegen stehen alle Katalysatorpellets im Advanced TEMKIN-Reaktor über die Pellethalter im direkten Kontakt zur temperierten Reaktorwand, was die Wärmetransporteigenschaften weiter begünstigen sollte. Abbildung 5.14 zeigt die Temperaturverteilung im originalen und Advanced TEMKIN-Reaktor sowohl ohne und mit Pellethalter für eine klassische Wärmeentwicklung in der katalytisch aktiven Schale von $2.75 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-3}$ für die Selektivhydrierung von Acetylen (berechnet nach den beobachteten Umsätzen und den Reaktionsenthalpien, weitere Ausführungen im Anhang 8.3.6). Das äußere Gehäuse des Moduls ist im direkten Kontakt zum temperierten Heizblock und wird deswegen als Randbedingung auf eine Temperatur von 45°C gesetzt. Unter Hinzunahme der Pellethalter ist die simulierte Temperaturerhöhung bedingt durch die

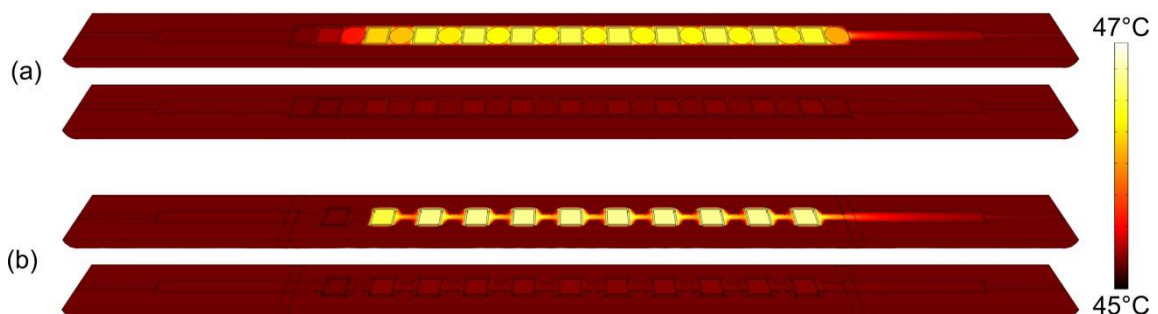


Abbildung 5.14: Vergleich der Temperaturverteilung im originalen (a) und Advanced (b) TEMKIN-Reaktor, unter der Annahme einer Wärmeentwicklung von $2.75 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-3}$ jeweils in der katalytisch aktiven Schale. Die Temperaturverteilung wurde ohne (oberhalb) und mit (unterhalb) Pellethalter simuliert (veröffentlicht unter ^[144]).

Reaktionswärme unterhalb von 0.1 K. Auf Grundlage dessen kann die Annahme von isothermen Bedingungen im Reaktor für weitere Simulationen als valide betrachtet werden, wodurch sich der Rechen- und Zeitaufwand deutlich reduzieren lässt.

Neben der Temperatur werden chemische Reaktionen maßgeblich vom Stofftransport beeinflusst und sind damit sensibel bezüglich der Strömung und den Transportvorgängen im porösen Pellet und außen herum. Ausgehend von der alternierenden Anordnung von Inertpellet und Katalysatorpellet im originalen TEMKIN-Reaktor postulierten Temkin et al. ^[116] hierfür Stofftransporteigenschaften ähnlich derer einer Reaktorkaskade von idealen CSTRs. Abbildung 5.15 betrachtet die simulierte Verweilzeitverteilung eines idealen Acetylenpulses im originalen und Advanced TEMKIN-Reaktor unter Reaktionsbedingungen (Abbildung 5.15a) sowie einen Vergleich für die vorhergesagte Verteilung eines einfachen CSTR-Kaskadenmodells (Abbildung 5.15b). Unter Vernachlässigung der Diffusion in das poröse Medium wie z. Bsp. in den Katalysator oder das Inertpellet kann die Vorhersage von Temkin und Kul'kova bestätigt werden. Signifikante Unterschiede können allerdings unter Berücksichtigung der Diffusion in den genannten Bereichen festgestellt werden. Aufgrund der Komplexität ist es nicht möglich über ein einfaches Kaskadenmodell den Shift zu höheren Verweilzeiten zu erklären, da die Wechselwirkung zwischen freien Fluid und intrapartikulären Stofftransport nicht berücksichtigt wird. Wie zu erkennen ist, wird die Verweilzeitverteilung vornehmlich durch Transportlimitierungen beeinflusst, welche im Folgenden in äußeren und inneren Stofftransport untergliedert werden.

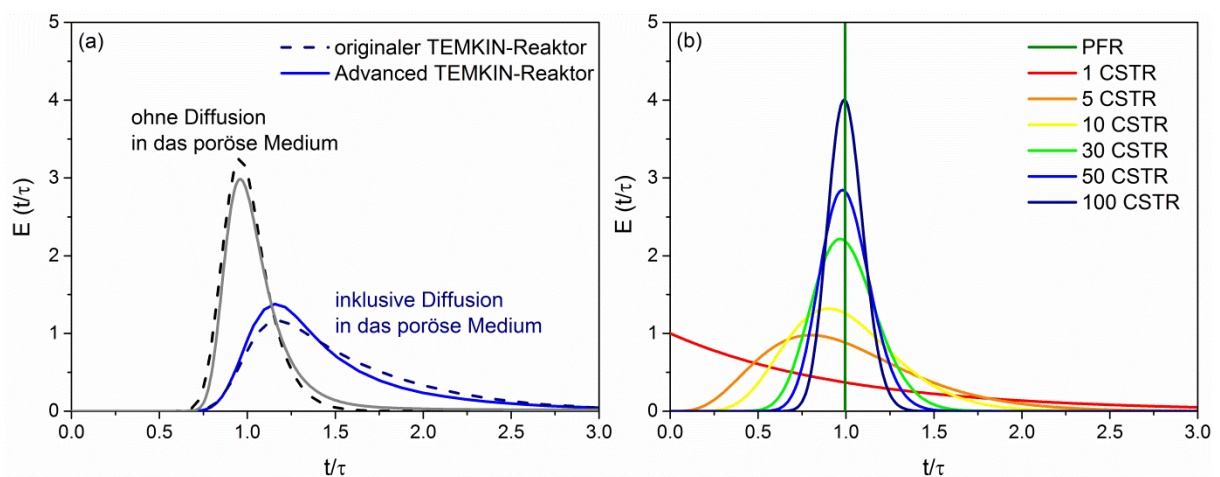


Abbildung 5.15: (a) Simulierte Verweilzeitverteilung eines idealen Acetylenpulses im originalen (gestrichelte Linie) und Advanced (kompakte Linie) TEMKIN-Reaktor unter Reaktionsbedingungen mit und ohne Betrachtung der Diffusion in das poröse Medium. (b) Verweilzeitverteilung vorhergesagt über ein einfaches CSTR-Kaskadenmodell mit variierender Reaktoranzahl. Die Verweilzeit t wurde mit Hilfe der hydrodynamischen Verweilzeit τ normiert (veröffentlicht unter ^[144]).

Der äußere Stofftransport wird hauptsächlich durch das Strömungsbild im Reaktor bestimmt. Abbildung 5.16a zeigt die orts aufgelöste Acetylenkonzentration innerhalb des originalen TEMKIN-Reaktors, wodurch eindeutige Konzentrationsgradienten vor und nach jedem Katalysatorpellet zu beobachten sind. Die dargestellten Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor in Abbildung 5.16b legen die Schwachstellen des originalen Reaktordesigns offen. Jeweils an den Kontaktpunkten zwischen Inertpellet und Katalysatorpellet kommt es zur Ausbildung von Totzonen. Diese werden durch eine sehr geringe Strömungsgeschwindigkeit in diesen Bereichen indiziert. Die Konzentrationsunterschiede können dem langsamen Stofftransport zugeschrieben werden, da in diesen Bereichen der diffusive über dem konvektiven Stofftransport dominiert. Die unterschiedlichen Konzentrationen und Verweilzeiten von Acetylen in der katalytisch aktiven Schale beeinflussen die Kinetik der Reaktion substantiell und führen zu einer erhöhten differentiellen Ethanselektivität im Bereich der Totzonen.

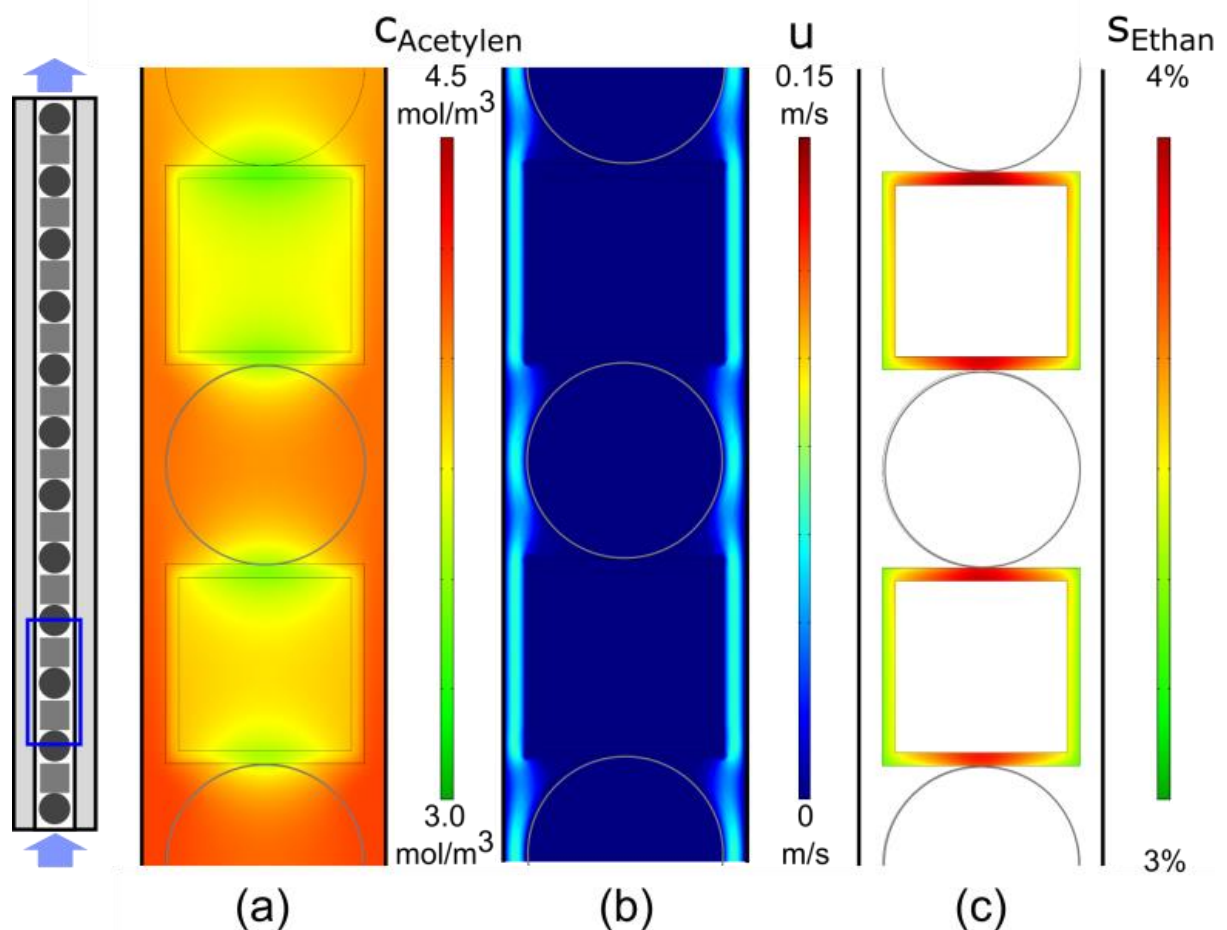


Abbildung 5.16: Ortsaufgelöste Konzentration an Acetylen (a), Strömungsgeschwindigkeit (b) und differentielle Selektivität zu Ethan in der aktiven Schale (c) für einen Teilausschnitt im ersten Modul des originalen TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[144]).

Die dargestellten Ergebnisse aus Abbildung 5.16 bestärken die Vermutung einer geringen Nutzung der katalytisch aktiven Oberfläche und eines eindeutigen Einflusses des Reaktordesigns im originalen TEMKIN-Reaktor auf die beobachteten Umsätze und Selektivitäten.

Um den Einfluss von äußerer Stofftransportlimitierung auf die Mikrokinetik der Reaktion zu minimieren ist eine Reduktion der Totzonen und ihrer Größe in unmittelbarer Nähe der Katalysatorpellets von Vorteil. In Bezug auf diesen Sachverhalt unterstreicht ein Vergleich die Vorteile der vorgestellten Advanced Version des Reaktors. In Bezug auf das originale Reaktordesign konnte die Umströmung der Katalysatorpellets verbessert werden (Abbildung 5.17a). Daraus folgen eine deutliche Verkleinerung der Totzonen vor allem vor dem Katalysatorpellet und damit ein Abbau von Konzentrationsgradienten entlang des katalytisch aktiven Pellets (Abbildung 5.17b). Folgerichtig konnte der Einfluss des Reaktordesigns auf die

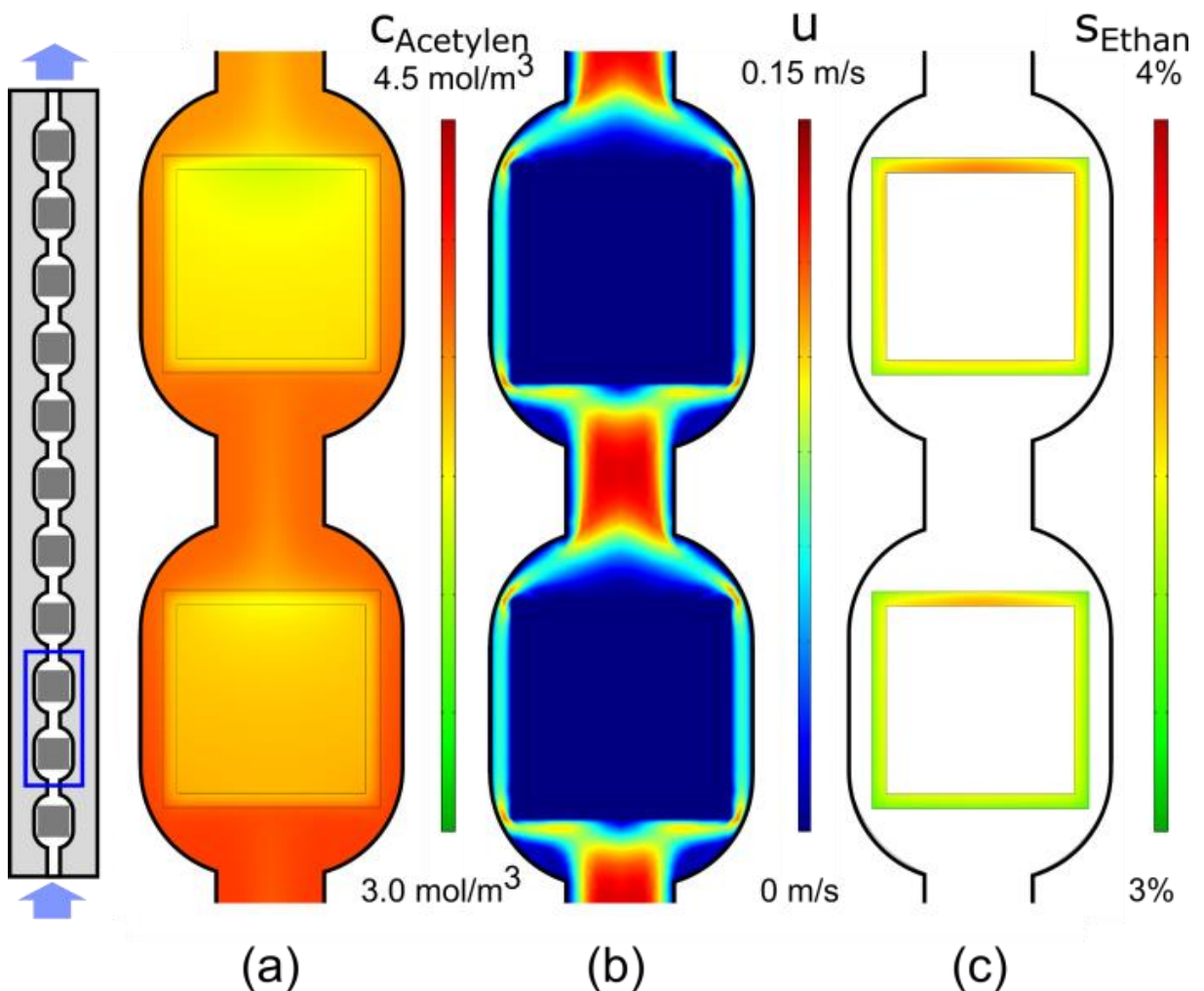


Abbildung 5.17: Ortsaufgelöste Konzentration an Acetylen (a), Strömungsgeschwindigkeit (b) und differentielle Selektivität zu Ethan in der aktiven Schale (c) für einen Teilausschnitt im ersten Modul des Advanced TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[144]).

Reaktionskinetik auf einen schmalen Bereich hinter dem Katalysatorpellet begrenzt werden, wie in Abbildung 5.17c dargestellt.

Die Auswirkungen des inneren Stofftransports können mit Hilfe einer Simulation sehr detailliert untersucht werden, indem man orts aufgelöste Konzentrationsunterschiede entlang einer Schnittlinie durch ein Katalysatorpellet betrachtet. Wie erwartet zeigt Abbildung 5.18 molare Konzentrationsunterschiede in der Mitte des ersten Katalysatorpellets sowie Gradienten in der aktiven Schale als auch innerhalb der Grenzschicht der Fluidströmung. Aufgrund der deutlich schnelleren Diffusion von Wasserstoff im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen wird hier nur ein sehr geringer Gradient beobachtet. Da die Gradienten in der Grenzschicht und in der katalytisch aktiven Schale überwiegend durch die Eigenschaften des Katalysatorpellets bestimmt werden, sind hier nahezu keine Differenzen in diesem Bereich zwischen dem originalen und dem Advanced TEMKIN-Reaktor festzustellen. Im Unterschied dazu können die Abweichungen in Bezug auf die Konzentrationen im inerten Pelletkern auf den äußeren Stofftransport zurückgeführt werden, wie in diesem Abschnitt detailliert beschrieben. Abermals unterstreichen diese Simulationsergebnisse den Einfluss von Stofftransportphänomenen und untermauern den Vorteil und Nutzen des vorgestellten Advanced TEMKIN-Reaktors durch einen signifikanten Abbau von Konzentrationsgradienten innerhalb der Pellets.

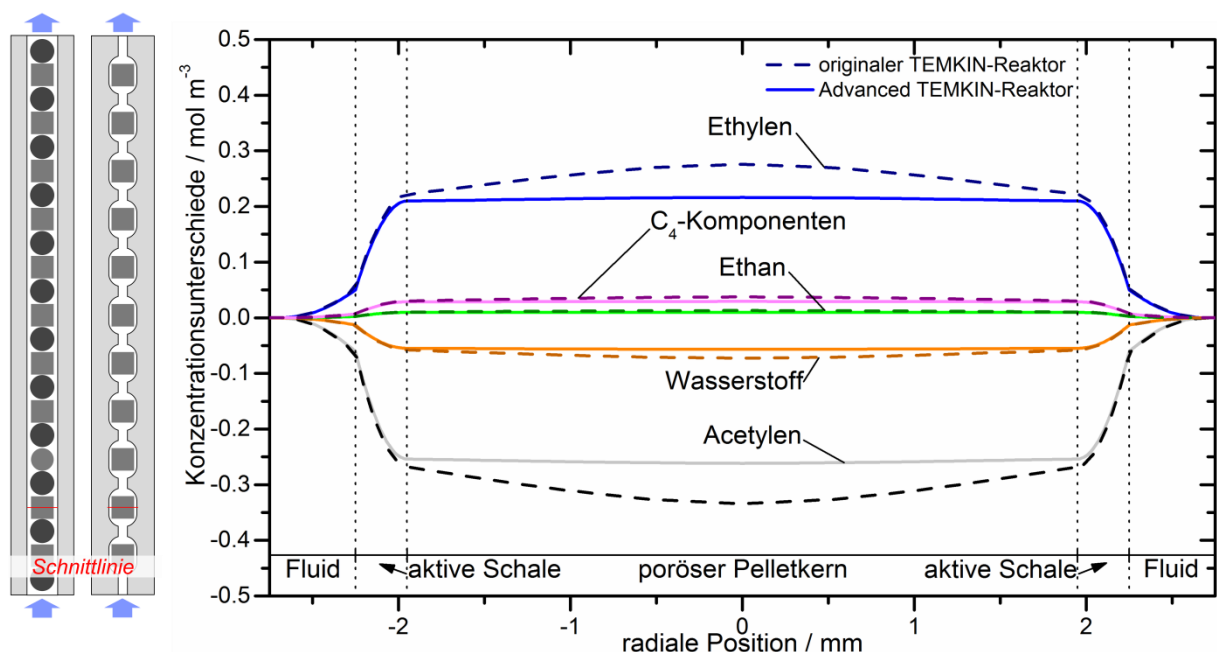


Abbildung 5.18: Vergleich der molaren Konzentrationsunterschiede relativ zur Konzentration an der Reaktorwand in einer Schnittlinie durch die Mitte des ersten katalytisch aktiven Pellets für den originalen (gestrichelte Linie) und dem Advanced (kompakte Linie) TEMKIN-Reaktor (veröffentlicht unter ^[144]).

Der Einfluss von Gradienten verursacht durch Porendiffusionslimitierung in der katalytisch aktiven Schale kann durch eine nähere Betrachtung der relativen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten entlang der Schale geprüft werden und ist in Abbildung 5.19a dargestellt. Aufgrund der bevorzugten Adsorption von Acetylen, welche experimentell gefunden ^[10-11] wurde und im kinetischen Modell 55 implementiert ist ^[12, 81], kommt es zu einer Blockierung der Aktivzentren für andere Komponenten. Damit lässt sich die beobachtete Beschleunigung statt der erwarteten Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der geringeren Konzentrationen der Reaktionspartner erklären. Die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb der Schale für die Hydrierung von Acetylen und die Bildung der C₄-Komponenten, welche beide am Aktivzentrum s1 stattfinden und durch sehr ähnliche Geschwindigkeitsansätze beschrieben werden, unterscheiden sich nicht. Hingegen ist der Einfluss der Acetylenkonzentration auf die Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan, welche am Aktivzentrum s2 stattfindet, deutlich ausgeprägter. Das zeigt sich durch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit r_2 von über 6 % innerhalb der katalytisch aktiven Schale (Abbildung 5.19a). Folgerichtig erhöht sich die differenzielle Selektivität zu Ethan entlang der Schale, wie in Abbildung 5.19b gezeigt. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wird ersichtlich, dass die Einstellung einer definierten Schalendicke einen maßgeblichen Einfluss auf das Wechselspiel zwischen Umsatz und Selektivität in der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen hat. Eine experimentelle Untersuchung dieses Einflusses wird in Abschnitt 5.5.3 diskutiert.

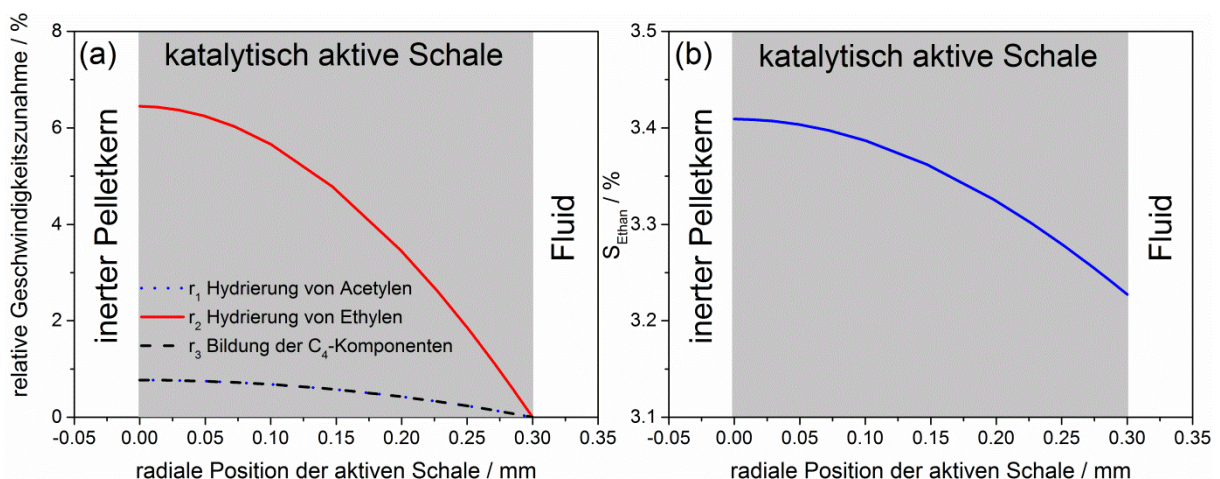


Abbildung 5.19: (a) Relative Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten und (b) differenzielle Ethanselektivität entlang der katalytisch aktiven Schicht im Advanced TEMKIN-Reaktor (veröffentlicht unter ^[144]).

Obwohl der hohe Rechenaufwand in der numerischen Modellierung immer noch eine entscheidende Herausforderung darstellt, war es möglich dessen Potenzial für die Untersuchung von Reaktoren im Labormaßstab zu nutzen, wie die beschriebenen Ergebnisse

in diesem Abschnitt zeigen. Die Modellierung der Transportprozesse während der Reaktion ermöglicht einen Zugang zu diversen Größen, wie z. Bsp. örtlich aufgelöste Konzentrations- und Temperaturgradienten, welche nur schwer oder nicht experimentell bestimmbar sind. Allerdings erweisen sich diese Größen bei der Evaluierung verschiedener Reaktordesigns und Katalysatoren sowie bei der Optimierung bestehender Reaktordesigns als sehr hilfreich.

Die Modellierung konnte erfolgreich über Verweilzeitexperimente und katalytische Experimente validiert werden. Die thermischen Bedingungen innerhalb der TEMKIN-Reaktoren lassen sich sehr gut kontrollieren und führen zu einer nahezu isothermen Temperaturverteilung. Des Weiteren wurde der Effekt von äußerer und innerer Stofftransportlimitierung detailliert untersucht, welcher signifikant von der Umströmung und Ausbildung von Totzonen in der Nähe der Katalysatorpellets abhängt. Während das originale Reaktordesign von Temkin et al. ^[116] eindeutig durch die Strömungsbedingungen und Totzonen beeinflusst wird, konnten diese Einflüsse im Advanced TEMKIN-Reaktor erheblich reduziert werden. Auch wenn die Auswirkungen auf die modellierten Selektivitäten nur sehr gering sind, was vor allem dem hochentwickelten Katalysator zugeschrieben werden kann, sind die Ergebnisse relevant für den industriellen Prozess und haben zusätzlich einen auffallenden Einfluss auf die beobachteten reaktionstechnischen Ergebnisse. So wird die C₄-Bildung in der Literatur als initialer Schritt der Bildung von Grünölen sowie Verkokungen angesehen und diese beeinflussen somit das Stabilitätsverhalten der Katalysatoren fundamental.^[53] Da die Simulationen einen näheren Einblick in den inneren Stofftransport gewähren, ist es möglich den Einfluss des Katalysatoraufbaus an sich zu untersuchen. Die Ergebnisse belegen die Relevanz der in der Selektivhydrierung von Acetylen verwendeten Schalenkatalysatoren.

Die Performance des TEMKIN-Reaktordesigns konnte mit Hilfe der Simulationen erfolgreich verifiziert werden, besonders aber heben sie die Vorteile des Advanced TEMKIN-Reaktors gegenüber der originalen Version hervor. Abschließend betrachtend lässt sich aus den durchgeführten Modellierungen feststellen, dass sich der Advanced TEMKIN-Reaktor sehr gut für die Testung, Entwicklung und Optimierung von industriellen Schalenkatalysatoren eignet, da die Einflüsse des Reaktors auf ein Minimum reduziert sind und somit die wahre Performance der Katalysatoren gemessen wird.

5.3. Untersuchung der Katalysatordesaktivierung

Ein essentielles Problem der industriell verwendeten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen ist die kurze Katalysatorstandzeit von maximal 6 Monaten. Begründet liegt die rasche Desaktivierung in der Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen und der folgenden Verkokungen auf der Katalysatoroberfläche. ^[10-11, 80] Industriell werden die Kohlenwasserstoffe und Verkokungen von den desaktivierten Katalysatoren in oxidativer Atmosphäre bei Temperaturen von rund 500 °C heruntergebrannt. Auftretende Sinterungsprozesse führen zum Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche und damit zu höheren Temperaturen im Prozess, um die gewünschten Umsätze erreichen zu können. Entsprechend der beschriebenen Problematik ist ein Katalysatorwechsel etwa alle 5 bis 7 Jahre nötig.

In diesem Abschnitt soll näher auf das Desaktivierungsverhalten der industriellen Katalysatoren B, C und D aus Abschnitt 5.1.2 eingegangen werden, um das Verständnis für dieses unerwünschte Verhalten in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen zu erhöhen. Hierbei werden besonders die zeitlichen Verläufe der Umsätze und der Selektivitäten sowie die Untersuchung der Ablagerungen betrachtet.

Die Änderungen des Acetylenumsatzes für die drei industriellen Schalenkatalysatoren, beginnend nach einem katalytischen Standardtest, welcher eine 10-stündige Einlaufphase und eine Variation der modifizierten Verweilzeit beinhaltet, sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Der silberfreie Katalysator D weist hierbei den deutlichsten Umsatzrückgang von rund 28 % innerhalb der betrachteten 75 h TOS auf. Die beste Performance im Langzeittest zeigt Katalysator C, welcher lediglich einen Umsatzrückgang von 5 % aufzeigt. Doppelt so schnell desaktiviert Katalysator B mit einer Umsatzabnahme von 10 %. Generell wird die Desaktivierung von palladiumhaltigen Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen der Bildung und Ablagerung von Grünölen und Verkokungen zugeschrieben, welche durch eine Blockierung der Aktivzentren zu einem Absinken der beobachteten Umsätze führt. ^[12, 80] Aufgrund dessen wurden die Massenzunahmen der Katalysatoren über 100 h TOS mittels Auswiegen vor und nach dem Test bestimmt. Dabei konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Umsatzrückgang und den abgeschiedenen Grünölen und Verkokungen ausgemacht werden: Für den langzeitstabilsten Katalysator C wurde lediglich eine Massenzunahme von 2.3 Ma.-% über 100 h TOS festgestellt. Entsprechend ihres Desaktivierungsverhaltens folgen Katalysator B mit 5.1 Ma.-% und Katalysator D mit 14.3 Ma.-%. Die Methode der Bestimmung der Massenzunahme und der gezogenen Rückschlüsse auf die Menge der abgeschiedenen

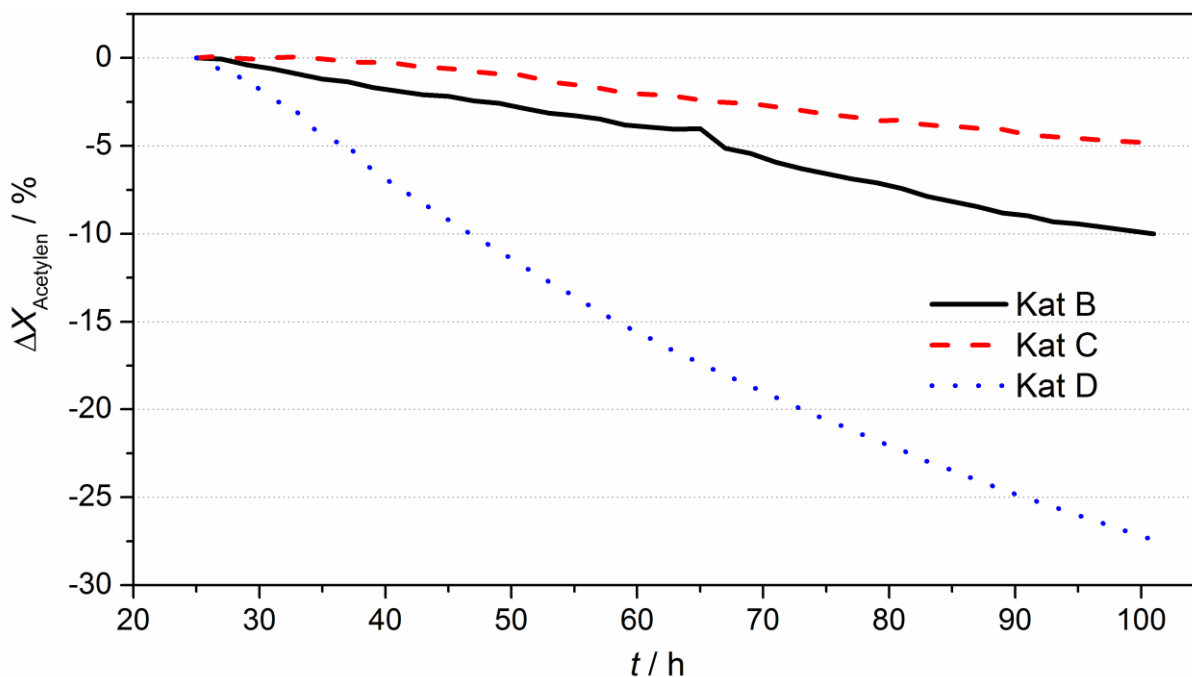


Abbildung 5.20: Änderungen der Acetylenumsätze der industriellen Katalysatoren B, C und D über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter [160]).

kohlenstoffhaltigen Ablagerungen wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) verifiziert, wie in diesem Abschnitt noch gezeigt wird.

Weiterhin wurden auch die Selektivitätsverläufe der drei Katalysatoren über der Zeit aufgezeichnet, die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 zusammengefasst. Ähnlich dem Umsatzverhalten im Langzeittest erweist sich auch hier Katalysator C am stabilsten, wobei ein Verlust der Selektivität zu Ethylen von rund 2 % beobachtet wird (Abbildung 5.21a). Für Katalysator B sinkt die Ethylenselektivität um 10 % auf 70 % und für den silberfreien Katalysator D um 33 % auf 42 %. Die sinkende Selektivität zu Ethylen über der Zeit für die untersuchten industriellen Schalenkatalysatoren ist bedingt durch eine verstärkte Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan, was durch eine ansteigende Ethanselektivität sichtbar wird (Abbildung 5.21b). Die Selektivität zu den C_4 -Komponenten bleibt über den beobachteten Zeitraum von 75 h nahezu konstant und schwankt für alle drei Katalysatoren um etwa 1 % um den jeweiligen Startwert. In Bezug auf den von Borodzinski et al. [45, 158-159] postulierten Mechanismus, welcher von einer Ausbildung von zwei Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche ausgeht, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, kann davon ausgegangen werden, dass sich während der Reaktion durch die gebildeten Ablagerungen das Verhältnis zwischen Aktivzentrum s1 (Hydrierung von Acetylen und Bildung C_4 -Komponenten) zu s2 (Hydrierung von Ethylen) zu Gunsten der Folgehydrierung an s2 verschiebt.

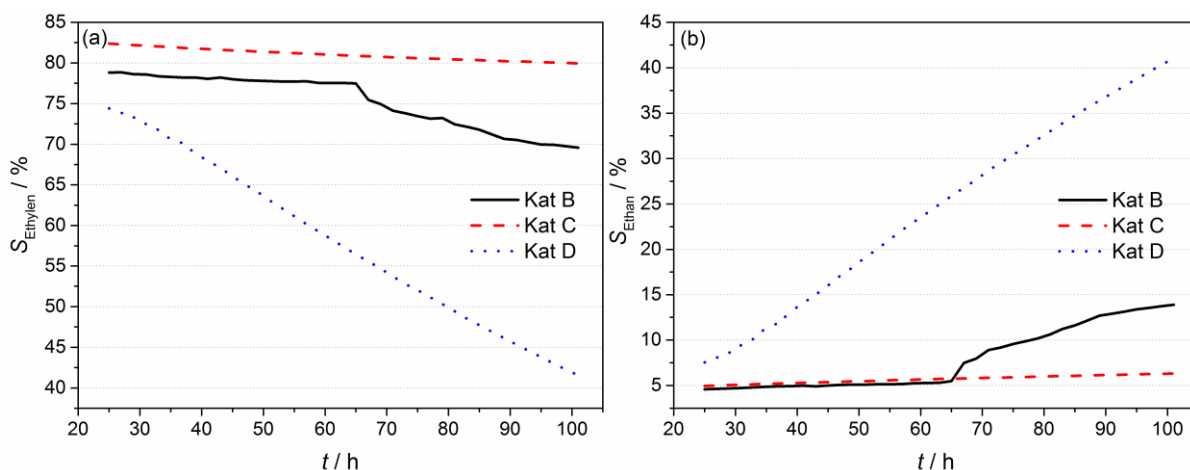


Abbildung 5.21: (a) Selektivitäten zu Ethylen und (b) Ethan der industriellen Katalysatoren B, C und D über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten Verweilzeit ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).

Die Unterschiede im Stabilitätsverhalten zwischen den drei industriellen Schalenkatalysatoren B, C und D lassen sich zum einen auf die Zusammensetzung und den Einfluss von Silber als Promotor zurückführen. Bei Katalysator D handelt es sich um eine silberfreie Variante von Katalysator C, wodurch die verstärkte Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen und damit die schnellere Desaktivierung im Vergleich zu den beiden silberhaltigen Katalysatoren erklärt werden kann. Zum Anderen ergab die Charakterisierung der Katalysatoren B und C mittels CO-Chemisorption, TEM und XPS aus der Arbeit von Pachulski ^[12, 80] eine verstärkte Silberanreicherung an der katalytisch aktiven Oberfläche für Katalysator C und damit eine bessere Verdünnung der Palladiumensembles im Vergleich zu Katalysator B. Folglich verringert sich die Anzahl benachbarter Palladiumatome und die Anzahl dissoziativ gebundener Acetylenmoleküle, wodurch eine verminderte Bildung an Ethan und Grünölen begründet werden kann. Durch die unterdrückte Grünölbildung und der daraus folgenden Koksabscheidung erweist sich Katalysator C am langzeitstabilsten, da die Aktivzentren nicht blockiert werden. Die Messung des Kohlenstoffprofils nach Langzeituntersuchungen von Pachulski ^[12] zeigen eine Anreicherung des Kohlenstoffs im Bereich der aktiven Schale, wodurch die Bildung der Oligomere an Palladium nachgewiesen werden konnte.

Weiterhin führt die Bildung der Grünöle zu einer Füllung der Poren des Katalysators. Durch den steigenden Einfluss der Porendiffusion steigt die Ethanbildung deutlich wie für Katalysator B und D beobachtet. Nähere Beschreibungen zu diesem Verhalten folgen in diesem Abschnitt. Außerdem wird in der Literatur der Einfluss von Spillover-Wasserstoff diskutiert, wobei über die Koksablagerungen aktivierter Wasserstoff für die Hydrierung von Ethylen transportiert wird, was zu einer sinkende Ethylenselektivität führt. ^[37, 40-41, 43, 161] Die

abgeschiedenen Grünöle dienen weiterhin als Wasserstoffreservoir für die Folgehydrierung zu Ethan.^[41]

In den folgenden Ausführungen werden hauptsächlich die beiden Grenzfälle Katalysator C und D betrachtet, da hier die größten Unterschiede im Stabilitätsverhalten ausgemacht werden konnten.

Der modulare Aufbau des verwendeten Advanced TEMKIN-Reaktors ermöglicht eine genauere Analyse der Desaktivierung dieser Katalysatoren in den verschiedenen Abschnitten des Reaktors. Die Untersuchung der Desaktivierung in den einzelnen Modulen, wobei jedes Katalysatorpellet eine klar definierte Position im Reaktor hat, soll im Folgenden als Beispiel genutzt werden, um die Möglichkeiten dieses Reaktors aufzuzeigen. Hierfür wurde die Änderung des Umsatzes in den einzelnen Modulen alle 2 h erfasst. Der Startpunkt wurde nach der Einlaufphase und der Variation der modifizierten Verweilzeit gesetzt. Die beobachteten Umsatzänderungen für Katalysator C sind in Abbildung 5.22a dargestellt. Eindeutig zu erkennen ist eine starke Desaktivierung im ersten Modul: Der Umsatz sinkt bis zum Ende der Messung nach 100 h um ca. 5 %. Weiterhin ist zu Beginn der Messung eine Umsatzsteigerung in den Modulen 2 bis 4 erkennbar, welche dazu führt, dass der integrale Umsatz des Reaktors trotz einsetzender Desaktivierung im ersten Modul für etwa 10 h konstant gehalten wird. Nach etwa 80 h TOS setzt die Desaktivierung auch in den Modulen 2 und 3 ein, sodass diese auf den ursprünglichen Umsatz, wie zu Beginn der Messung, absinken. Durch Modul 4 kann dieser Effekt nicht weiter kompensiert werden, was zu einem Einbruch der integralen Aktivität führt. Bis zum Ende der durchgeführten Messung weist das 4. Modul einen um 1 %

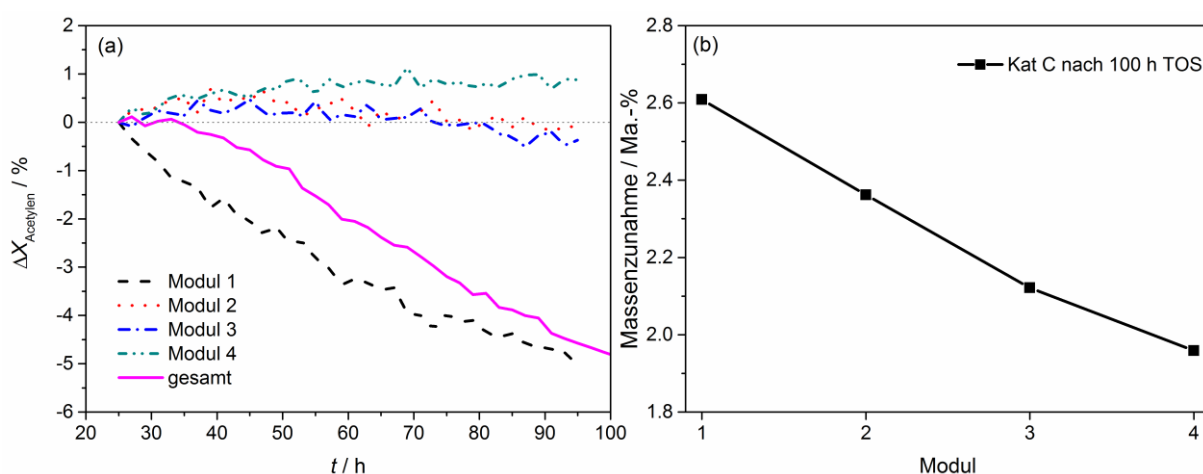


Abbildung 5.22: (a) Änderungen der Acetylenumsätze des Katalysators C nach den einzelnen Modulen über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten Verweilzeit ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$). (b) Massenzunahme des Katalysators C in den einzelnen Modulen nach 100 h TOS, bestimmt durch Auswiegen der Pellets vor und nach dem Versuch (veröffentlicht unter ^[124-125]).

höheren Umsatz an Acetylen auf, als zu Beginn der Untersuchung. Die Kompensation des Umsatzrückganges, vor allem durch das letzte Modul, ist durch die relative Steigerung der Partialdrücke an Wasserstoff und Acetylen verglichen mit dem Startpunkt in diesem Bereich des Reaktors zu sehen, da der Verbrauch an Acetylen und Wasserstoff im vorderen Teil des Reaktors sinkt. Steigende Partialdrücke führen zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, was durch eine relative Umsatzsteigerung sichtbar wird. Durch den klar strukturierten Aufbau und die eindeutige Position jedes einzelnen Katalysatorpellets im gesamten Reaktor lässt sich durch Auswiegen der Pellets vor und nach dem Versuch die Massenzunahme und damit die abgeschiedene Menge an Verkokungen und höheren Kohlenwasserstoffen nachweisen. Die Massenzunahme (siehe Abbildung 5.22b) ist dabei eindeutig in Korrelation mit dem Umsatzverhalten aus Abbildung 5.22a zu sehen. Im ersten Modul wird dabei die stärkste Kohlenwasserstoffablagerung mit 2,6 Ma.-% festgestellt, welche bis hin zum vierten Modul nahezu linear abfällt. Diese Beobachtung stimmt mit den oben beschriebenen Umsatzverläufen überein, wobei der stärkste Umsatzrückgang und die höchste Massenzunahme im ersten Modul zu beobachten ist. Folglich kann die Desaktivierung mit dem Fortschritt der Kohlenwasserstoffablagerung korreliert werden. Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass die Verkokung bzw. die Desaktivierung im ersten Modul beginnt und dort am stärksten ausgeprägt ist. Die Verkokungsneigung solcher palladiumhaltigen Katalysatoren ist demnach stark vom Partialdruck des Acetylens und vom Partialdruck des Wasserstoffs abhängig. Als Vorläuferverbindungen der Verkokung können die beobachteten C₄-Komponenten genannt werden, welche durch partielle Hydrierung und Dimerisierung des Acetylens entstehen. Hierbei ist vor allem 1,3-Butadien zu nennen, welches mit Acetylen, Ethylen und den ungesättigten C₄-Komponenten zu Oligomeren und langkettigen Kohlenwasserstoffen reagiert. Es wird postuliert, dass das Kettenwachstum an sauren Zentren des Trägers über einen Carbenium-Mechanismus fortschreitet.^[53]

Wie aus Abbildung 5.20 ersichtlich, ist der silberhaltige Katalysator C im Vergleich zu den anderen untersuchten Katalysatoren B und D am langzeitstabilsten. Vergleichend zu der oben beschriebenen Studie wird das Umsatzverhalten des silberfreien Katalysators D in den einzelnen Modulen untersucht (Abbildung 5.23a). Auch hier kann nach 100 h TOS der stärkste Umsatzrückgang im ersten Modul festgestellt werden, die weiteren Module folgen entsprechend ihrer Reihenfolge. Ebenfalls lässt sich das Umsatzverhalten mit der Massenzunahme nach dem Langzeittest korrelieren (Abbildung 5.23b).

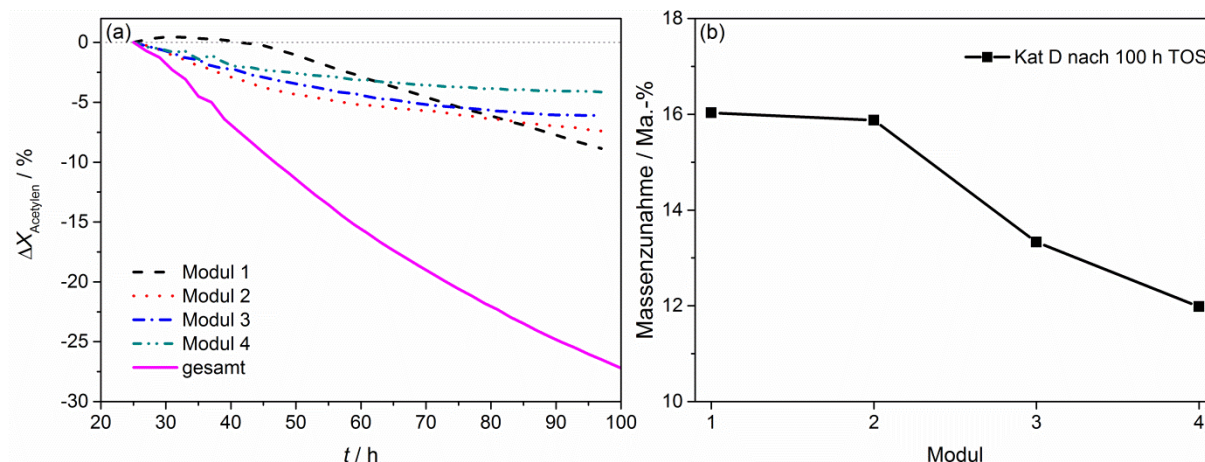


Abbildung 5.23: (a) Änderungen der Acetylenumsätze des silberfreien Katalysators D nach den einzelnen Modulen über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$). (b) Massenzunahme des silberfreien Katalysators D in den einzelnen Modulen nach 100 h TOS, bestimmt durch Auswiegen der Pellets vor und nach dem Versuch.

Wie oben beschrieben konnten das beobachtete Desaktivierungsverhalten mit der Bildung und Abscheidung von Grünölen sowie Verkokungen korreliert werden. Dabei wurden lediglich quantitative Aussagen über das Auswiegen vor und nach dem Versuch getroffen. Im Folgenden soll näher auf die Art der Abscheidungen auf dem Katalysator eingegangen werden.

Die Methode des Auswiegens vor und nach dem 100-stündigen Katalysatortest wurde über eine thermogravimetrische Analyse (TGA) verifiziert. Die relativen Abweichungen der beiden Methoden betragen maximal $\pm 10\text{ }\%$, wobei die Tendenzen eindeutig wiedergegeben werden. In Abbildung 5.24 ist das differenzielle Thermogravimetrie Signal (DTG) gegen die Temperatur für die Katalysatoren C und D aufgetragen. Die DTG der frischen Proben von Katalysator C und D weisen lediglich einen Verlust von Wasser im Temperaturbereich bis $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, was über die gekoppelte Differential Scanning Calorimetry (DSC) als endothermer Prozess aufgezeichnet werden konnte. Bei den Ausbauproben handelt es sich um Katalysatorpellets aus den Versuchen aus Abbildung 5.22 und Abbildung 5.23, die jeweils aus der Mitte eines jeden Moduls entnommen wurden. Zusätzlich zum Verlust von Feuchtigkeit lassen sich drei weitere Bereiche des Masseverlustes definieren, die vor allem für Katalysator D in Abbildung 5.24b sichtbar werden. Aufgrund der deutlich geringeren Menge an abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen und Verkokungen auf Katalysator C sind diese Bereiche bei diesem Katalysator nur sehr schwach ausgeprägt. Ähnlich wie bei Pachulski^[12] können den vier beobachteten Temperaturbereichen verschiedene Vorgänge zugeordnet werden:

- a) Verlust von Feuchtigkeit bis 110 °C (endotherm)
- b) Mobilisierung leichter Kohlenwasserstoffe zwischen 120 °C und 250 °C (endotherm)
- c) Zwischen 280 °C und 350 °C verbrennen schwerer Kohlenwasserstoffe (exotherm)
- d) Abbrennen von stark gebundenen Kohlenwasserstoff- bzw. Kohlenstoffablagerungen 400 °C bis 510 °C (exotherm)

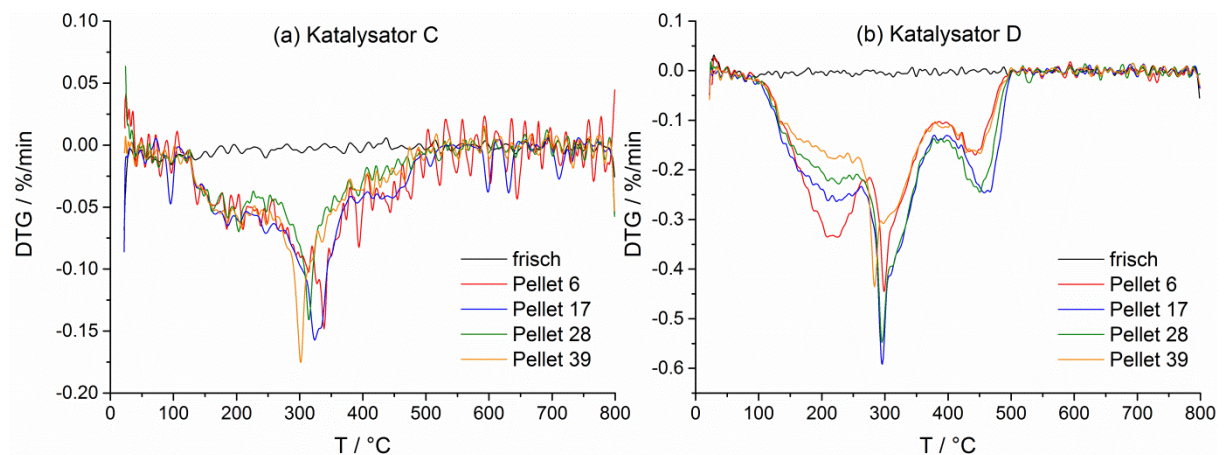


Abbildung 5.24: DTG-Signale für ein frisches Pellet sowie ein Pellet jeweils aus der Mitte jedes Moduls der Katalysatoren C (a) und D (b) nach 100 h TOS.

Aus der DTG von Kat D lassen sich außerdem eindeutige Tendenzen entlang des Reaktors finden. Der Anteil an leichten Kohlenwasserstoffen b) nimmt entlang des Reaktors deutlich ab, sind bei Pellet 6 noch ca. 50 % des Gesamtmasseverlustes dieser Gruppe zuzuordnen, so reduziert sich der Anteil bis Pellet 39 auf rund ein Viertel. Grund hierfür ist der abnehmende Wasserstoffpartialdruck entlang des Reaktors, dadurch entstehen zunehmend ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche durch fortlaufendes Kettenwachstum eine steigende Molmasse aufweisen. Entsprechend nimmt der Anteil an schweren Kohlenwasserstoffen, die durch Verbrennung mit Sauerstoff entfernt werden können, entlang des Reaktors zu. Diese Beobachtung kann ebenfalls für Kat C wiedergefunden werden.

Aus den TGA/DSC-Analysen konnte vor allem bei Kat D eine große Menge an Ablagerungen festgestellt werden. Um einen Eindruck über die Blockierung bzw. Füllung der Poren des Trägermaterials zu bekommen, wurde das Porenvolumen sowie die Porenvolumenverteilung nach dem Versuch an den Ausbauproben über Hg-Porosimetrie bestimmt (Abbildung 5.25). Der Vergleich der frischen mit den Proben nach 100 h TOS zeigt ein nahezu konstantes kumulatives Porenvolumens von $0,428 \text{ ml g}^{-1}$ für Katalysator C. Eine deutliche Absenkung des kumulativen Porenvolumens von $0,441 \text{ ml g}^{-1}$ auf $0,422 \text{ ml g}^{-1}$ wurde für Katalysator D festgestellt. Diese Beobachtung deckt sich mit den ausgewogenen Massenzunahmen und den Ergebnissen aus der TGA der Katalysatoren aus 100 h Langzeituntersuchungen. Wie die Porenvolumenverteilung aus Abbildung 5.25 zeigt, verschiebt sich diese hin zu niedrigeren

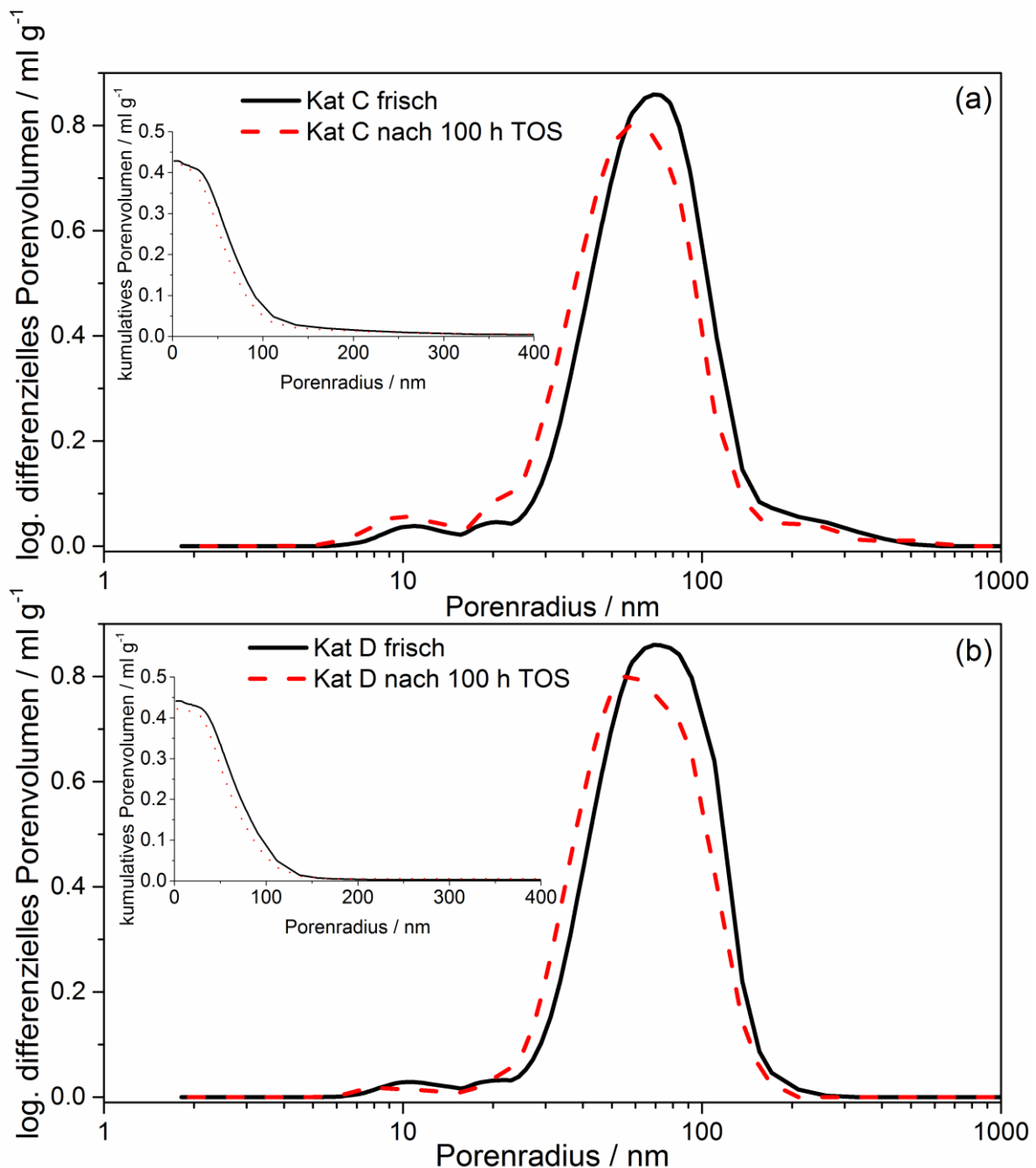


Abbildung 5.25: Porenvolumenverteilung und kumulatives Porenvolumen der frischen und gebrauchten Katalysatoren C (a) und D (b) aus Hg-Pososimetrieuntersuchungen.

Porenradien. Von Forzatti et al. ^[129] wurden drei verschiedene Arten der Blockierung von Poren des Trägermaterials durch Kohlenstoffablagerungen postuliert: ein Verschluss der Poren am Poreneingang bzw. im Inneren sowie eine gleichmäßige Abscheidung der Kohlenstoffablagerungen an der Wand der Pore. Die beschriebene Verschiebung der Porenvolumenverteilung hin zu niedrigeren Porenradien lässt auf eine Kohlenstoffablagerungen an den Wänden und damit auf eine Verringerung der Porenradien schließen. Dies scheint sinnvoll, da es sich bei dem verwendeten Trägermaterial um

makroporöses $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ handelt und die Änderung der Porenvolumina ausschließlich auf gebildete Verkokungen zurückzuführen werden muss, da flüchtige Komponenten bei 400 °C in Argon vor der Messung entfernt werden mussten. Die frischen Proben wurden einer identischen Vorbehandlung unterzogen.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, kommt es zu einer eindeutigen Füllung der Poren durch Grünöle und Verkokungen während der Selektivhydrierung von Acetylen. Schlussfolgernd sinkt der effektive Diffusionskoeffizient (D_{eff}). Asplund ^[53] schätzte die Abnahme des D_{eff} auf etwa 1/10 nach 100 h TOS. Aufgrund des sinkenden D_{eff} kommt es zu einer Anreicherung an Ethylen in der Pore und bedingt durch die deutlich schnellere Diffusion von Wasserstoff zu einer verstärkten Folgehydrierung von Ethylen. Ersichtlich wird der beschriebene Vorgang durch eine steigende Ethanselektivität mit fortlaufender Katalysatorstandzeit, wie es bereits in diesem Kapitel beschrieben wurde. Entsprechend steigt das Thiele-Modul Φ und sinkt der Katalysatornutzungsgrad η , wodurch sich der Umsatzrückgang erklären lässt.

Des Weiteren wurden mit den Katalysatorpellets nach dem beschriebenen Langzeituntersuchungen über 100 h DRIFTS-Messungen durchgeführt. Für die in Abbildung 5.26 dargestellten Messungen wurde jeweils ein frisches Katalysatorpellet als Referenz verwendet. Innerhalb des Reaktors konnten keine signifikanten Änderungen des Spektrums beobachtet werden, wie an Katalysator D gezeigt (Abbildung 5.26b). Wie erwartet wird für Katalysator D, aufgrund von verstärkter Kohlenwasserstoffbildung, ein deutlich intensiveres Spektrum im Vergleich zu Katalysator C beobachtet (Abbildung 5.26a). Die Kohlenwasserstoffablagerungen lassen sich jeweils über die Banden der C-H Streckschwingungen bei 2960 cm^{-1} (CH_3 , asymmetrisch), 2930 cm^{-1} (CH_2 , asymmetrisch), 2880 cm^{-1} (CH_3 , symmetrisch) und 2860 cm^{-1} (CH_2 , symmetrisch) identifizieren.^[137] Die Deformationsschwingungen von CH_3 und CH_2 können im Bereich von 1463 cm^{-1} (CH_2 , deformiert + CH_3 , asymmetrisch deformiert) sowie bei 1380 cm^{-1} (CH_3 , symmetrisch deformiert) beobachtet werden. Die Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist deutlich an den Banden bei 3080 cm^{-1} und 3012 cm^{-1} für die $=\text{CH}_2$ bzw. $=\text{C-H}$ Streckschwingung zu erkennen, die entsprechende C=C Schwingung ist bei 1689 cm^{-1} zu finden. Über das Integralverhältnis der CH_2 zu $=\text{C-H}$ Banden kann ein Verhältnis zwischen gesättigten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen von 3.1 für Katalysator C und 1.0 für Katalysator D bestimmt werden (Beispiel siehe Abbildung 8.14). Katalysator C bildet deutlich mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche nicht mehr für ein weiteres Kettenwachstum zu Verfügung stehen. Aromatische C=C Schwingungen bei 1600 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} sind nur sehr schwach ausgeprägt. Charakteristisch für das IR-Spektrum an Katalysator D ist die Bande

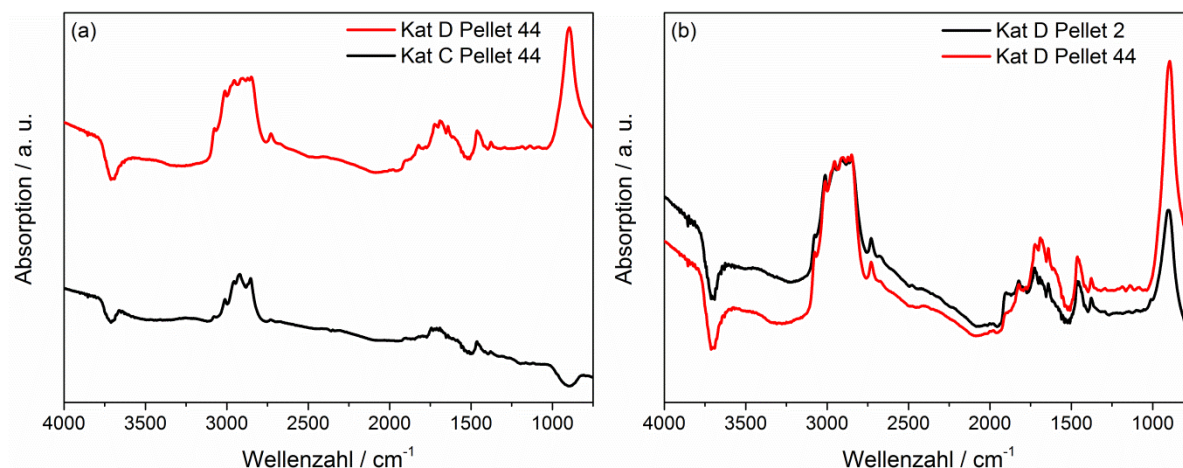


Abbildung 5.26: DRIFTS-Messungen an den Katalysatoren C und D nach 100 h Langzeitversuch unter Verwendung von frischen Katalysatorpellets als Referenz: Vergleich der Pellets 44 der Katalysatoren C und D (a) und Vergleich von Pellet 2 und 44 von Katalysator D (b).

bei 895 cm^{-1} , hierfür konnte keine eindeutige Schwingung zugeordnet werden, im Bereich von 675 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} sind allerdings $=\text{C-H}$ Biegeschwingungen zu suchen. Eine $\equiv\text{C-H}$ Schwingung bei 3300 cm^{-1} bzw. eine $\text{C}\equiv\text{C}$ Schwingung bei 2100 cm^{-1} konnte nicht beobachtet werden, was darauf hinweist, dass die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe keine C-C dreifach Bindungen aufweisen. Im Vergleich zum frischen Katalysator, welcher jeweils als Referenz verwendet wurde, sind negative Schwingungsbanden im Bereich der $-\text{OH}$ Schwingungen des Trägermaterials Al_2O_3 bei rund 3700 cm^{-1} ^[162] zu finden. Diese Beobachtung lässt sich durch eine Bedeckung des Trägers durch die gebildeten Grünöle und Verkokungen erklären.

Eine Identifikation der in n-Pentan löslichen Ablagerungen konnte mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) durchgeführt werden. Dabei konnten vor allem lineare n-Paraffine, Olefine und di-Olefine mit einer Kohlenstoffzahl von C_6 bis C_{26} detektiert werden. Den Hauptbestandteil bildeten hierbei Tetradecen, Hexen und Octen. Zusätzlich konnten ebenfalls verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclotetradecan und 1-Octenyl-Bezol identifiziert werden. Die Cyclisierungsprodukte sind als Zwischenstufe von linearen Kohlenwasserstoffen zur Verkokung zu sehen. Es konnte festgestellt werden, dass unabhängig vom Katalysator bzw. von der Position im Reaktor ein sehr ähnliches Spektrum an Kohlenwasserstoffen gefunden werden konnte, welche unter Reaktionsbedingungen größten Teils im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Die Beobachtungen befinden sich im Einklang mit denen aus der Arbeit von LeViness ^[48].

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, lässt sich die Desaktivierung von Pd/Al₂O₃ Schalenkatalysatoren durch den Einsatz von Silber als Promotor deutlich verlangsamen, was mit einer verringerten Grünöl- und Verkokungsbildung begründet werden kann. Durch den Einsatz des Advanced TEMKIN-Reaktors war es möglich die Desaktivierung in den einzelnen Reaktorabschnitten zu untersuchen und es konnte die schnellste Desaktivierungsrate im ersten Reaktorabschnitt beobachtet werden.

5.4. Erweiterung des Nebenproduktspektrums

Wie bereits in Abschnitt 5.3 gezeigt, stellt die Desaktivierung von Pd-Ag/Al₂O₃ Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen ein essentielles Problem in der industriellen Anwendung dar. Entsprechend wird diese im Labormaßstab in kostenintensiven Langzeitmessungen untersucht. Vor allem aus ökonomischen Aspekten wäre es wünschenswert, bereits aus standardmäßigen Katalysortestungen, eindeutige Hinweise auf das Desaktivierungsverhalten des jeweiligen Katalysators zu erhalten, um eine sinnvolle Vorauswahl an Katalysatoren während eines Screenings treffen zu können. Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt weisen die Katalysatoren B und C nahezu identische Selektivitäten zu den beobachteten Nebenprodukten und damit eine vergleichbare Ethylenselektivität auf. Lediglich der silberfreie Katalysator D zeichnet sich durch eine erhöhte Bildung an C₄-Komponenten und Ethan aus, wodurch die Selektivität zu Ethylen um bis zu 7 % geringer ist, als bei den silberhaltigen Schalenkatalysatoren beobachtet. Die reaktionstechnischen Ergebnisse sind für einen Test unter Standardbedingungen, welche denen der industriellen Anwendung nachempfunden sind, in Tabelle 5.1 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Reaktionstechnische Ergebnisse der drei untersuchten Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen aus Abschnitt 5.2.1 ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).

Katalysator	X _{Acetylen} [%]	S _{Ethylen} [%]	S _{Ethan} [%]	S _{ΣC4} [%]
Kat B	59.1	82.6	4.1	13.3
Kat C	76.9	83.0	4.8	12.2
Kat D	90.2	76.1	6.5	17.3

Ausgehend von diesen Ergebnissen und den literaturbekannten Erkenntnissen, dass C₄-Komponenten und vor allem 1,3-Butadien als Vorläuferverbindungen für die Grünölbildung gelten und damit maßgeblich das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren bestimmen ^[53, 90, 163], lassen sich Vermutungen über die Desaktivierungsrate der Katalysatoren B, C und D aufstellen. Demnach wird für den silberfreien Katalysator D eine sehr schnelle Desaktivierung im Vergleich zu den silberhaltigen Katalysatoren erwartet. Dieser Trend lässt sich durch die in Abschnitt 5.3 gewonnenen Ergebnisse bestätigen. Wobei Katalysator D nach einem Langzeitversuch über 100 h mit 14.3 Ma.-% quantitativ deutlich mehr Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche aufweist als Katalysator B (5.1 Ma.-%) und C (2.3 Ma.-%). Auf die

damit verbundenen Auswirkungen auf Umsatz und Selektivität wurde bereits in Abschnitt 5.3 näher eingegangen. Die Ergebnisse eines katalytischen Tests unter Standardbedingungen für die Katalysatoren B und C lassen hierbei ein sehr ähnliches Desaktivierungsverhalten erwarten, da sich die bestimmten Selektivitäten nur geringfügig unterscheiden. Wie allerdings im vorherigen Abschnitt 5.3 gezeigt, ist der Umsatzrückgang sowie der Selektivitätsverlust durch eine gesteigerte Ethanbildung für Katalysator B ausgeprägter als für Katalysator C, was mit den oben beschriebenen ausgewogenen Ablagerungen einhergeht. Eine eindeutige Aussage zum Desaktivierungsverhalten ist auf Basis der aus einem Standardversuch gewonnenen Ergebnisse somit nicht möglich. Es gilt also nach weiteren eindeutigen Indizien für eine Grünöl- und Verkokungsbildung zu suchen. Hierfür wurde die Methodik der Produktanalyse über GC erweitert. In der Literatur wird ausschließlich auf die Nebenprodukte Ethan sowie die C₄-Komponenten verwiesen.^[10-12] Allerdings konnten in den aufgenommenen Chromatogrammen weitere Peaks mit signifikanten Flächen bei einer späteren Retentionszeit beobachtet werden. Eine Analyse des Abgases der Anlage mittels GC-MS, wie in Abschnitt 3.3.5 beschrieben, ermöglicht eine Aufschlüsselung und Identifizierung der Nebenprodukte. Aus den Untersuchungen konnten die bereits bekannten Nebenprodukte Ethan, 1-Buten, cis-Buten, trans-Buten und 1,3-Butadien bestätigt werden. Zusätzlich wurden Benzol sowie Isomere von einfach und zweifach ungesättigten C₆-Komponenten nachgewiesen, diese werden im Folgenden als C₆H₁₂ und C₆H₁₀ zusammengefasst. Die erhaltenen MS-Spektren und die entsprechenden Referenzen sind im Anhang unter Abschnitt 8.3 aufgelistet. Die detektierten Substanzen wurden zu einer C₆ Selektivität zusammengefasst und diese wurde in die indirekte Berechnung der neu etablierten improved Ethylenselektivität, wie in Gleichung (5.3) dargestellt, mit einbezogen.

$$\Delta I_{\text{Ethylen improved},t} = \Delta I_{\text{Acetylen}} - \Delta I_{\text{Ethan}} - 2 \cdot \Delta I_{\text{C}_4} - 3 \cdot \Delta I_{\text{C}_6} \quad (5.3)$$

Abbildung 5.27 fasst die oben beschriebenen Selektivitäten für die drei industriellen Katalysatoren zusammen. Unter Standardbedingungen weist der silberfreie Katalysator D die höchsten Selektivitäten zu den C₆-Komponenten auf und damit die geringste improved Ethylenselektivität im Vergleich zu den beiden weiteren Schalenkatalysatoren. Aufgrund der Aufweitung des Nebenproduktspektrums lassen sich nun signifikante Unterschiede in der Ethylenselektivität, anders als in Tabelle 5.1 gezeigt, zwischen den silberhaltigen Katalysatoren B und C ausmachen. Katalysator B bildet deutlich mehr C₆-Komponenten als Katalysator C. Die Unterschiede in der Selektivität zu den C₆H₁₀ und C₆H₁₂ sind mit 0.3 % und 0.5 % sehr gering. Allerdings zeigt Katalysator B mit 2.8 % eine doppelt so hohe Selektivität zu Benzol im Vergleich zu Katalysator C. In Summe ist die C₆-Selektivität von Katalysator B

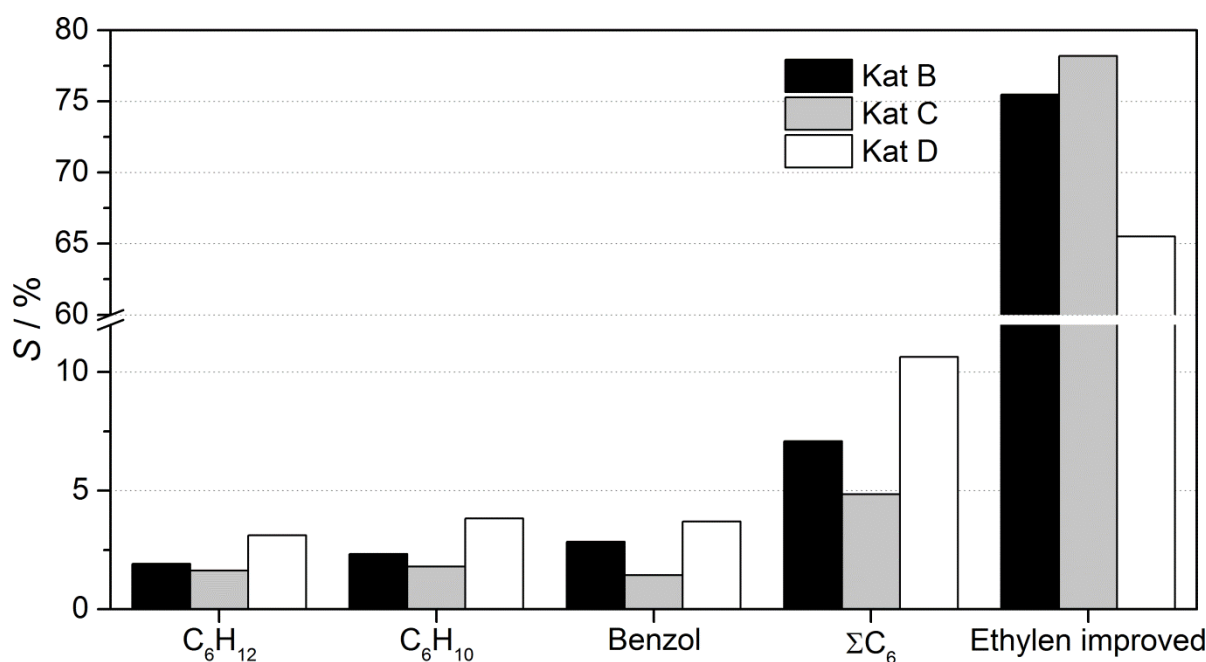


Abbildung 5.27: Selektivität der beobachteten C₆-Komponenten und die improved Ethylenselektivität der drei untersuchten Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).

relativ gesehen um 46 % höher als für Katalysator C, was auf einen eindeutigen Hinweis für die verstärkte Grünölbildung schließen lässt. Wie bereits beschrieben, werden die Bildung von Grünölen und die fortschreitende Bildung von Verkokungen als grundsätzliche Gründe für die Desaktivierung von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen betrachtet.^[80] Dementsprechend können die Unterschiede im Desaktivierungsverhalten zwischen Katalysator B und C über eine verstärkte Grünöl und Verkokungsbildung begründet werden, wodurch es zu einer Blockierung der katalytisch aktiven Palladiumzentren und zu einer Füllung des Porensystems des Katalysators kommt. Dies führt wie in Abschnitt 5.3 näher ausgeführt zu einem Umsatzrückgang und einer verstärkten Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan. Über die Verwendung des erweiterten Nebenproduktspektrums und der daraus bestimmten improved Ethylenselektivität in der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen an Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren ist es möglich wichtige Unterschiede im Selektivitäts- und Desaktivierungsverhalten in einem einfachen und schnellen Test von hochentwickelten Katalysatorgenerationen zu bestimmen. Somit lassen sich Zeit und Kosten in der Testung von Schalenkatalysatoren im Labormaßstab reduzieren und die Ökonomie der Katalysatorentwicklung verbessern. Des Weiteren lässt sich durch diese Herangehensweise die Kohlenstoffbilanz nahezu schließen. Eine absolute Aussage kann hierzu nicht getroffen werden, da die Ethylenselektivitäten weiterhin aus den in Abschnitt 3.2.5 genannten Gründen indirekt über die Selektivitäten der Nebenprodukte bestimmt werden.

Die Bildung von C_6H_{10} und C_6H_{12} Isomeren lässt sich über die Kupplung und Hydrierung von Acetylen beschreiben, wobei 1,3-Butadien in diesem Bildungsschritt involviert ist. Höhere Oligomere respektive Grünöle entstehen durch fortlaufende Oligomerisierung.^[46] Die Charakterisierung der verwendeten industriellen Pd/Al₂O₃ und Pd-Ag/Al₂O₃ Schalenkatalysatoren über CO-Chemisorption, TEM und XPS durch Pachulski et al.^[80] ergab eine verstärkte Silberanreicherung auf der katalytisch aktiven Oberfläche bei Katalysator C im Vergleich zum Katalysator B und folglich eine bessere geometrische Isolierung der Palladiumoberflächenatome. Die Anzahl benachbarter Palladiumoberflächenatome ist reduziert und schlussfolgerichtig ist die Bildung linearer C₄, C₆ und höherer Kohlenwasserstoffe unterdrückt. Die Bildung von Benzol an Palladium wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Baddeley et al.^[164] postulierte eine Cyclisierung von drei Acetylenmolekülen zu Benzol, welche bevorzugt an großen Palladiumensembles stattfindet. Die Untersuchungen wurden an einer Pd(111)-Oberfläche durchgeführt. Es wird von einer simultanen Adsorption von Acetylen an Palladiumensembles mit einer entscheidenden Größe von Pd₇ und anschließender Benzolbildung ausgegangen. Weiterhin wurde die Benzolbildungsrate in Abhängigkeit einer fortlaufenden Verdünnung der Pd(111)-Oberfläche durch Legierungsbildung mit Gold untersucht. Eine kritische Ensemblegröße von Pd₆Au erwies sich hierbei am aktivsten. Tysoe et al.^[165] hingegen beschreiben einen Mechanismus unter milden Reaktionsbedingungen, wobei es zu einer Bildung von 1,3,5-Hexatrien aus drei Molekülen Acetylen und Wasserstoff mit anschließender Cyclisierung zu Cyclohexadien kommt. Eine palladiumkatalysierte Dehydrierung von Cyclohexadien führt zum beobachteten Nebenprodukt Benzol. Aktuellere Untersuchungen von Tysoe et al.^[47, 51] gehen allerdings von einer initialen Reaktion von einer adsorbierten Vinylidenspezies mit Acetylen unter Bildung eines C₄H₄-Intermediates aus. Eine anschließende Addition von Acetylen an die adsorbierte C₄H₄-Spezie führt zur Bildung von Benzol. Theoretische Studien von Pacchioni et al.^[166] bestätigen die Bildung einer stabilen C₄H₄-Verbindung als Schlüsselintermediat in der Bildung von Benzol. Diese Ergebnisse suggerieren ebenfalls eine Notwendigkeit an einer relativ hohen Anzahl an beteiligten Palladiumoberflächenatomen. Ausgehend von den beschriebenen Charakterisierungsergebnissen und postulierten Mechanismen für die Benzolbildung können die beobachteten hohen Benzolselektivitäten an Katalysator B und D im Vergleich zu Katalysator C der hohen Verfügbarkeit an großen Palladiumensembles zugeschrieben werden.

Ausgehend von den in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnissen und Erkenntnissen ist eine Betrachtung der C₆-Komponenten und die Einbeziehung in die Berechnung der Ethylenselektivität unausweichlich. In den folgenden Kapiteln wird jeweils die neu definierte improved Ethylenselektivität verwendet. Des Weiteren kann die Selektivität zu den C₆-

Komponenten als eindeutiger Indikator für die Langzeitstabilität und das Desaktivierungsverhalten von Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen verwendet werden, da sie eine relative Aussage über die gebildeten Grünöle und Verkokungen zulässt. Zusätzlich wertet die beschriebene Vorgehensweise einen katalytischen Test unter Standardbedingungen auf. Eine Erweiterung des Reaktionsnetzwerkes der Selektivhydrierung von Acetylen aus Abbildung 2.4 durch die C₆-Komponenten scheint sinnvoll (Abbildung 5.28).

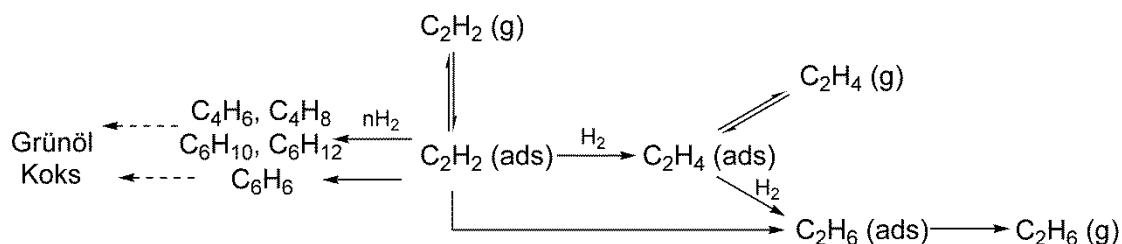


Abbildung 5.28: Erweiterte schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes der Selektivhydrierung von Acetylen (veröffentlicht unter ^[160]).

Weiterhin konnten ungesättigte C₈-und C₁₀-Komponenten nachgewiesen werden, indem das Abgas über 12 h lang in auf -82 °C gekühltes n-Pentan eingeleitet wurde. Da es sich hierbei um sehr geringe Mengen handelte und diese nicht in der online GC beobachtet wurden, werden diese Nebenprodukte nicht weiter betrachtet.

5.5. Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren

Im folgenden Kapitel wird näher auf die Untersuchung der Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren eingegangen. Hierfür wurden diese Katalysatoren eigens präpariert, um gezielt einzelne Einflussfaktoren zu untersuchen. Im Speziellen wird dabei auf den Einfluss des Reduktionsmittels, des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses und der Schalendicke eingegangen. Die Auswertung in diesem Kapitel basiert auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.4 und berücksichtigt die Bildung von C₆-Komponenten.

5.5.1. Einfluss des Reduktionsmittels

Um den Einfluss des Reduktionsmittels zu untersuchen wurden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit einer Beladung von 0.035 Ma.-% Palladium und 0.015 Ma.-% Silber präpariert, was einem Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis von 70 zu 30 entspricht. Einzig in der Art und Weise der Reduktion wurde hier unterschieden. So wurde ein Schalenkatalysator über die Gasphasenreduktion mit Wasserstoff hergestellt, welcher im Folgenden als GPR bezeichnet wird. Ein weiterer Schalenkatalysator mit der Bezeichnung FPR wurde durch die Flüssigphasenreduktion mit einer wässrigen 5-%igen Hydrazinlösung reduziert. Beim verwendeten Träger handelt es sich um α -Al₂O₃, wie mit XRD nachgewiesen (siehe Abschnitt 8.5). Das Trägermaterial weist eine BET-Oberfläche von 13.1 m² g⁻¹ auf und besitzt einen mittleren Porenradius von 85 nm (siehe Abschnitt 8.5). Details zur Präparationsroutine sind in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Die reaktionstechnischen Ergebnisse dieser beiden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren sind in Abbildung 5.29 zusammengefasst. Für den Katalysator FPR werden bis zu 20 % höhere Acetylenumsätze bei identischer modifizierter Verweilzeit beobachtet als für den Katalysator GPR (Abbildung 5.29a). Beide Katalysatoren weisen im Umsatzbereich von rund 60 % ein sehr ähnliches Selektivitätsverhalten auf (Abbildung 5.29b), wobei für GPR bis zu 0,5 % höhere Selektivitäten in Bezug auf Ethylen bestimmt wurden. Diese Abweichungen liegen im Bereich der bestimmten Standardabweichung aus Abschnitt 5.1.2. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten Ethan sowie den C₄- und C₆-Komponenten unterscheiden sich für die beiden Katalysatoren nicht maßgeblich. Zu höheren Umsätzen hin sinkt die Selektivität zu Ethylen für den Katalysator GPR bereits ab 60 % Umsatz um 3 % ab, wobei FPR bis 80 % Umsatz hohe Selektivitäten aufweist und ein Selektivitätsrückgang erst bei höheren Umsätzen festgestellt werden kann. Der Selektivitätsverlust bei höheren Umsätzen liegt in einer verstärkten Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan begründet.

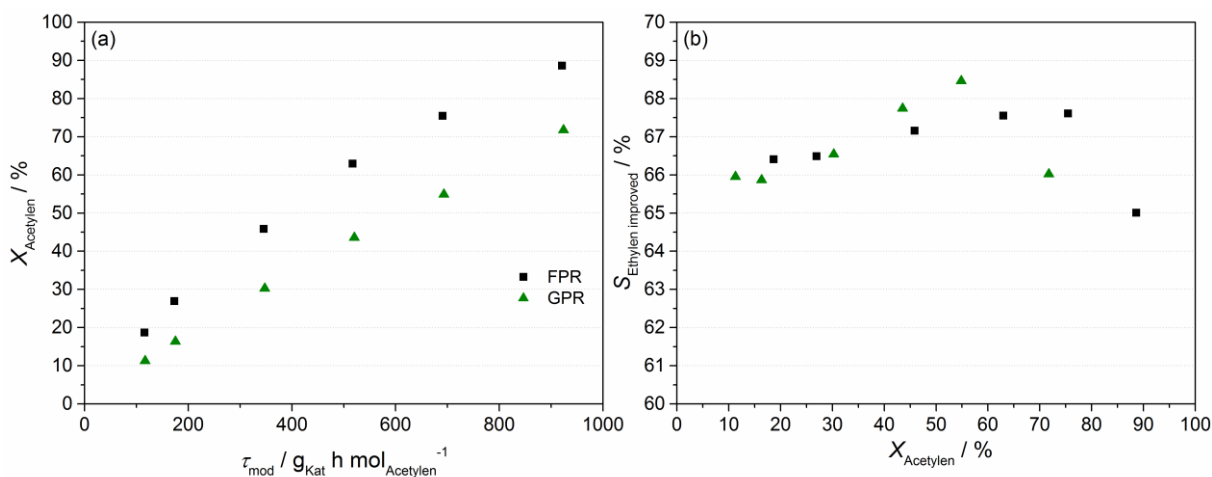


Abbildung 5.29: (a) Umsatz von Acetylen X_{Acetylen} über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} und (b) Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus den Untersuchungen von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren reduziert in flüssiger (FPR) oder gasförmiger Phase (GPR) ($T = 30^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$).

Um die deutlichen Aktivitätsunterschiede zwischen FPR und GPR zu verstehen, wurden diese beiden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren umfangreich charakterisiert. Die nominelle Beladung der Schalenkatalysatoren von 0.035 Ma.-% Palladium und 0.015 Ma.-% Silber wurde mit optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) für Palladium und mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für Silber bestätigt. Somit lässt sich die verwendete Präparationsmethode als valide betrachten. Da die Palladiumbeladungen der beiden Schalenkatalysatoren identisch sind, ist ein Vergleich der CO-Chemisorption zulässig. Katalysator GPR chemisorbiert mit $1.81 \mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ deutlich mehr Kohlenmonoxid als der Katalysator FPR mit $1.66 \mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Nimmt man an, dass die chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid mit der Anzahl an Palladiumoberflächenatomen gleich zu setzen ist, so stehen die Ergebnisse im Widerspruch zu den beobachteten Umsatzverläufen aus Abbildung 5.29a. Ein sehr ähnliches Verhalten wurde in der Arbeit von Pachulski et al. [12, 80] beobachtet. Trotz geringerer Mengen an chemisorbierten Kohlenmonoxid ist Katalysator C aktiver als Katalysator B, was mit einer besseren Verteilung von Silber und mit einer besseren Verdünnung von Palladium durch Silber begründet wurde. Die Verteilung von Palladium und Silber entlang des Katalysatorquerschnittes, bestimmt über ESMA, ist in Abbildung 5.30 gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Metalle bei Katalysator FPR homogener verteilt sind, als bei Katalysator GPR. So sind die Konzentrationsmaxima für Palladium und Silber bei Katalysator FPR an denselben Stellen zu finden. Bei Katalysator GPR reichert sich Silber weiter im Kerninneren an und steht somit nicht zur Verdünnung der Palladiumoberfläche zur Verfügung, was im Einklang mit den CO-Chemisorptionsergebnissen steht. Weiterhin lässt sich über ESMA die Methode der optischen Schichtdickenbestimmung validieren. Als Schichtdicke bzw. als Dicke der aktiven Schicht wird dabei die Eindringtiefe von Palladium

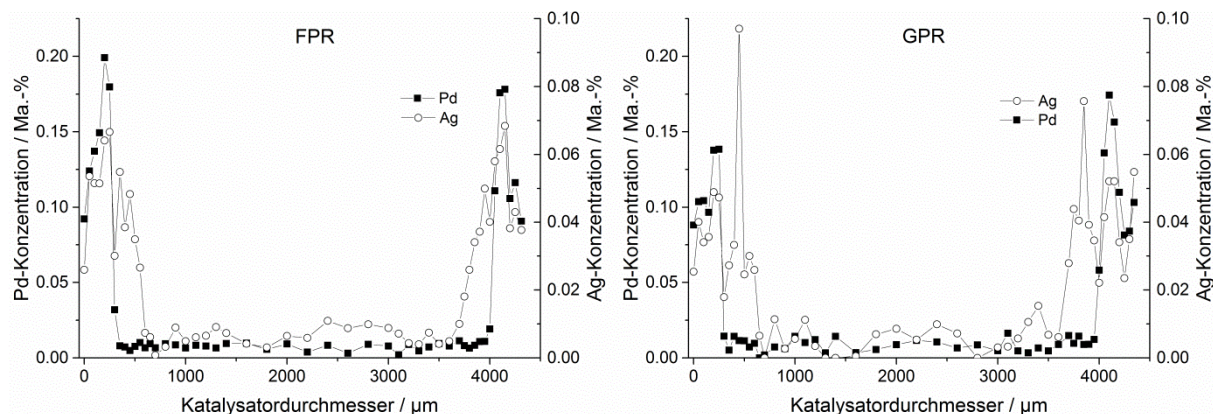


Abbildung 5.30: ESMA der der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalengkatalysatoren reduziert in flüssiger (FPR) oder gasförmiger Phase (GPR).

in den porösen Träger definiert. Die optischen Untersuchungen ergaben eine Schichtdicke von 319 µm für FPR und von 410 µm für GPR. Aufbauend auf diesen Beobachtungen ist eine bessere Mobilität der Metalloxide bei der Flüssigphasenreduktion zu erkennen. Durch den Auftrag der wässrigen Hydrazinlösung und den auftretenden Konzentrationsunterschiede wird eine einheitlichere Anreicherung der Metalle in der äußeren Schale des Trägers beobachtet. Ähnliche Einflüsse konnten von Kyriopoulos ^[111] bei der Präparation von Pd-Au/SiO₂-Schalengkatalysatoren für die Acetoxylierung von Ethylen zu Vinylacetat-Monomer festgestellt werden.

Die Untersuchung der Kristallitgrößenverteilung über TEM-Aufnahmen der beiden Katalysatoren FPR (siehe Abbildung 5.31) und GPR (siehe Abbildung 5.32) zeigen auch hier deutliche Unterschiede. So beträgt die mittlere Kristallitgröße für den Katalysator FPR 4,6 nm ± 1,4 nm und für den Katalysator GPR 5,8 nm ± 2,6 nm. Dies steht im Widerspruch zu den oben beschriebenen CO-Chemisorptionsergebnissen, da hierbei für den Katalysator GPR eine höhere CO-Aufnahme bestimmt wurde und kleinere Kristallite im Vergleich zum

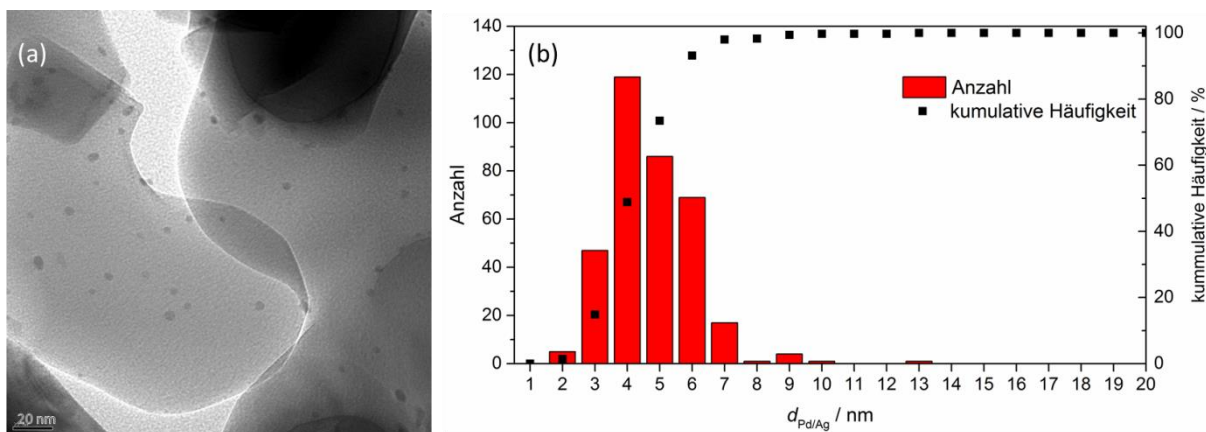


Abbildung 5.31: (a) Exemplarische TEM-Aufnahme und (b) Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des FPR Schalengkatalysators.

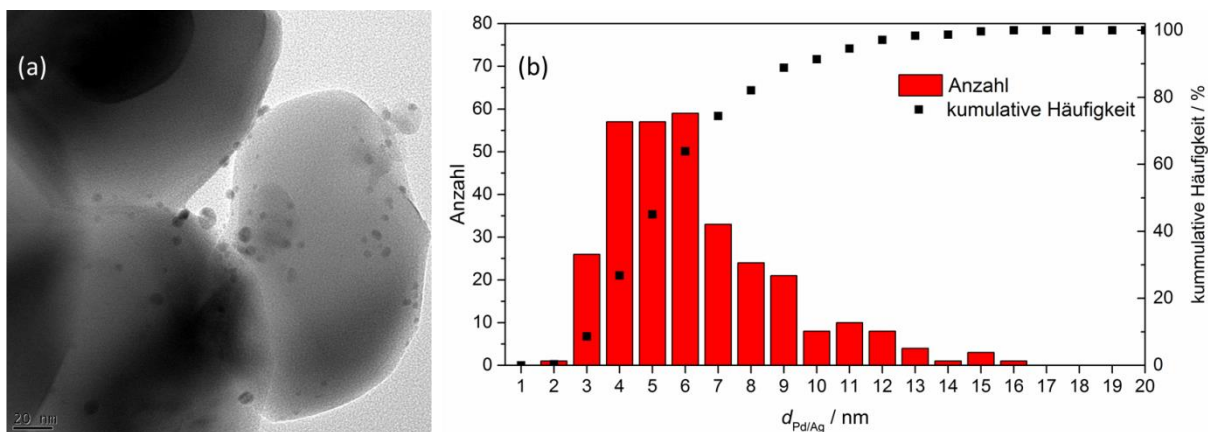


Abbildung 5.32: (a) Exemplarische TEM-Aufnahme und (b) Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des GPR Schalenkatalysators.

Katalysator FPR zu erwarten sind. Beachtet man allerdings, dass Kohlenmonoxid nicht an Silber chemisorbiert, so lässt sich hieraus auf eine bessere Verdünnung der Palladiumoberfläche durch Silber für den Katalysator FPR schließen.^[12] Weiterhin zeigt sich für den Katalysator FPR eine sehr enge Kristallitgrößenverteilung, wobei für den Katalysator GPR Kristallitgrößen von bis zu 16 nm bestimmt wurden.

Aufgrund der geringen Metallbeladungen der Schalenkatalysatoren ist die Untersuchung in Bezug auf einen bimetallichen Charakter der abgeschiedenen Partikel über Röntgendiffraktometrie (XRD) nicht möglich. Deshalb wurden die Katalysatoren FPR und GPR mittels Scanning Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) gekoppelt mit Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (EELS) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Eine exemplarische STEM-Aufnahme ist in Abbildung 5.33a für den flüssigphasenreduzierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysator FPR gezeigt. Für die untersuchten Partikel konnte jeweils der qualitative Nachweis von Silber über EELS (Abbildung 5.33b) anhand der Kante bei 367 eV (Ag M_{4,5}) erbracht werden.^[167] Es konnte keine separate Palladium- oder Silberphase bzw. ein Silbercoating auf den Palladiumpartikeln gefunden werden. Das EDX-Spektrum in Abbildung 5.33c bestätigt die Existenz der bimetallichen Pd-Ag Partikel, wobei eine quantitative Aussage über die L-Kante möglich ist. Für diese Vorgehensweise ist der Silbernachweis über EELS bei den verwendeten Beladungen zwingend notwendig. Es ist zu beachten, dass sich die L-Kanten von Palladium und Silber im EDX-Spektrum überlagern. Die Auswertung der EDX-Spektren ergab ein Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis von 2.0 bis 3.5, was den Bereich der nominellen Beladung von 2.3 widerspiegelt und im Rahmen des Methodenfehlers liegt. Da die qualitative Bestimmung von Silber über EDX mit EELS verifiziert wurde und die Untersuchung mittels EELS sehr aufwendig ist, konnte der Katalysator GPR bezüglich der Metallzusammensetzung über EDX

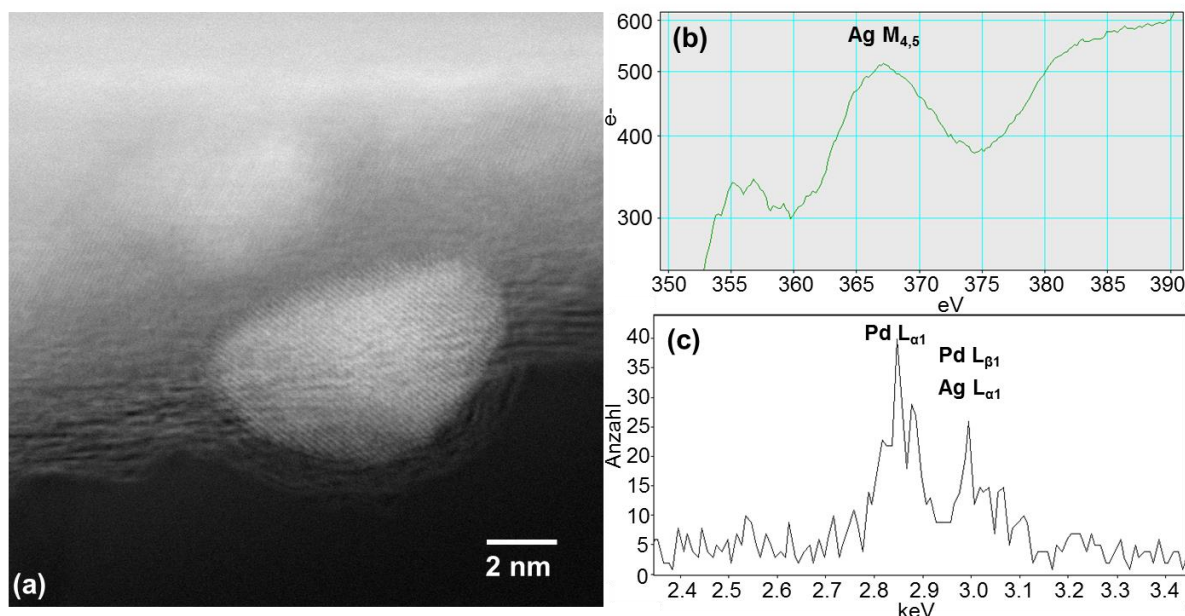


Abbildung 5.33: (a) exemplarische STEM-Aufnahme , (b) EELS und (c) EDX des flüssigphasenreduzierten Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators FPR.

analysiert werden. Die STEM-Untersuchungen am Katalysator GPR zeigten ein deutlich anderes Bild als für den Katalysator FPR. Wie in Abbildung 5.34a dargestellt und aus der Kristallitgrößenverteilung (Abbildung 5.32) ersichtlich, konnten zum einen relativ große Partikel beobachtet werden, die EDX-Untersuchungen ergaben dabei eine reine Palladiumphase. Zum anderen wurden deutlich kleinere Partikel bis 6 nm gefunden (siehe Abbildung 5.34b). Hierbei handelt es sich allerdings um bimetallische Partikel, bei denen ein

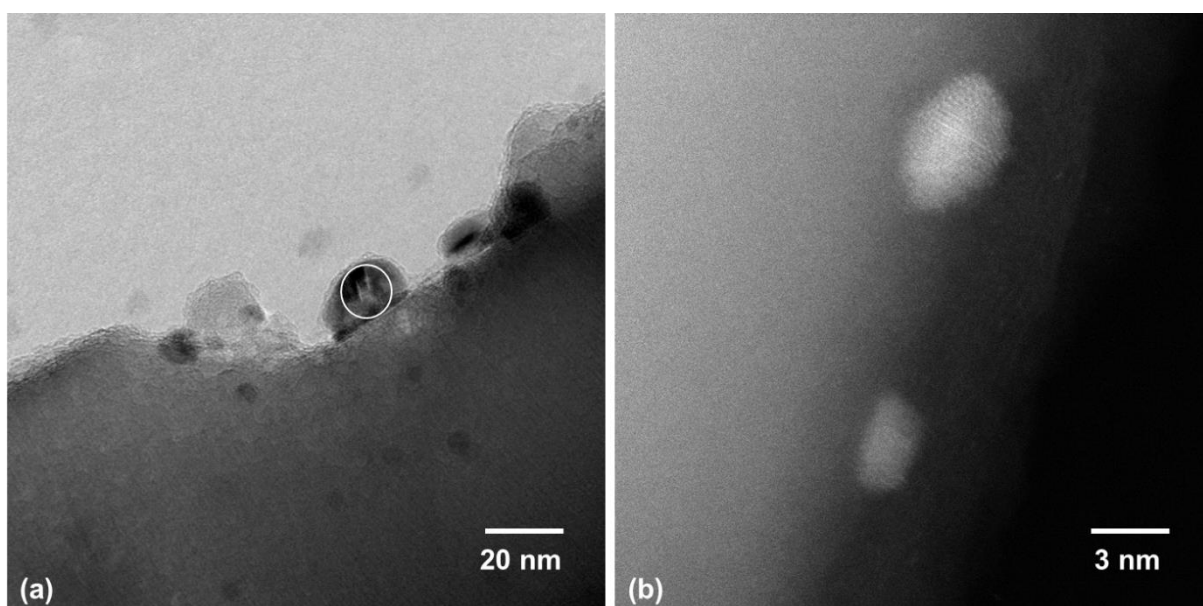


Abbildung 5.34: exemplarische STEM-Aufnahme des gasphasenreduzierten Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators GPR (a) relativ große Palladiumpartikel (eingekreist) und (b) kleine Pd-Ag-Partikel.

schwächerer Kontrast als für den Katalysator FPR festgestellt wurde, was mit einer fehlenden Kristallinität erklärt werden kann. Die Zusammensetzung der bimetallischen Partikel für GPR entspricht laut EDX dem bei der Präparation verwendeten Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis. Entscheidend ist jedoch, dass für den Katalysator FPR ausschließlich bimetallische Partikel gefunden wurden, wohingegen auf dem Katalysator GPR auch reine Palladiumpartikel zu finden waren. Eine Legierungsbildung konnte für die beiden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit den möglichen Methoden nicht nachgewiesen werden.

Wie CO-DRIFTS Messungen an den beiden Katalysatoren zeigen, wird die Palladiumoberfläche für den Katalysator FPR besser durch Silber verdünnt. Hierfür wurde das Verhältnis zwischen linear zu mehrfach gebundenem Kohlenmonoxid gebildet. Dieses Verhältnis liegt für den Katalysator FPR bei 4.9 und für den Katalysator GPR bei 3.6. Nähere Ausführungen zu dieser Methodik sind im Abschnitt 5.5.2 zu finden.

Die Untersuchungen zum Reduktionsmitteleinfluss zeigen eine deutlich höhere Aktivität für den flüssigphasenreduzierten im Vergleich zum gasphasenreduzierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren, bei nahezu identischen Selektivitäten. Wie die Charakterisierungsergebnisse zeigen liegt der Unterschied zwischen den Katalysatoren FPR und GPR in einer homogenen Verteilung von Palladium und Silber entlang des Trägermaterials und damit in einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Interaktion dieser beiden Metalle. TEM-Untersuchungen und CO-DRIFTS Messungen belegen eine bessere Isolierung der Palladiumoberflächenatome durch Silber. Weiterhin geben die Ergebnisse einen ersten Hinweis auf eine Struktursensitivität der selektiven Hydrierung von Acetylen an Palladium, was im Abschnitt 5.5.2 näher beleuchtet wird. Für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit wird der flüssigphasenreduzierte Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren als Präparationsgrundlage verwendet.

5.5.2. Einfluss des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses

In der Literatur wurde der promotierende Einfluss von Silber auf die palladiumkatalysierte Selektivhydrierung von Acetylen vielfältig untersucht.^[35, 73-74, 78, 168-169] Allerdings wurden dabei stets pulverförmige Modellkatalysatoren mit sehr hohen Metallbeladungen von über einem Masseprozent verwendet sowie Reaktionsbedingungen, die nicht der technischen Anwendung entsprechen. Weiterhin wurden keine eindeutigen Aussagen zur Nebenproduktbildung, besonders in Bezug auf die in dieser Arbeit dargestellten C₆-Komponenten (Abschnitt 5.4), getroffen und Rückschlüsse auf das Desaktivierungsverhalten gezogen. Im folgenden Abschnitt soll auf die promotierende Wirkung von Silber in der Selektivhydrierung von Acetylen unter Verwendung von industriell relevanten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren unter industriellen Bedingungen eingegangen werden. Hierzu wurden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit einem variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis bei konstanter Palladiumbeladung präpariert, eine umfassende Charakterisierung der Schalenkatalysatoren durchgeführt und diese im Advanced TEMKIN-Reaktor hinsichtlich ihres katalytischen Verhaltens in der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen untersucht. Die Schalenkatalysatoren wurden analog zur in Abschnitt 5.5.1 vorgestellten Präparationsroutine über Flüssigphasenreduktion mit Hydrazin hergestellt. Die Beladungen sowie Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisse der präparierten Schalenkatalysatoren sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Metallbeladungen und Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisse der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren

Katalysator	Pd [Ma.-%]	Ag [Ma.-%]	Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis	Pd [At.-%]
(a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃	0.035	-	100/0	100
(b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃	0.035	0.002	95/5	95
(c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.009	80/20	80
(d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.015	70/30	70
(e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.035	50/50	50
(f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.083	30/70	30
(g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	0.035	0.142	20/80	20
(h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃	0.035	0.674	5/95	5

Bei der Verwendung von industriell relevanten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung von Acetylen spielt die Metallverteilung entlang des Katalysatordurchmessers eine entscheidende Rolle. Vor allem unter reaktionstechnischen Aspekten muss der Einfluss der Schalendicke auf Umsatz und Selektivität, bedingt durch auftretende Porendiffusionslimitierung, beachtet werden. Aufgrund dessen wurden ESM-Analysen durchgeführt, um die Schalendicke und die Metallverteilung zu bestimmen. Die Ergebnisse in Abbildung 5.35 verweisen auf eine homogene Verteilung der Metalle, allerdings steigen die Eindringtiefen von Silber durch Erhöhung der Silberbeladung leicht an. In den Bereichen der höchsten Palladiumkonzentrationen wurden auch die höchsten Silberanreicherungen beobachtet. Die erhöhten Silberkonzentrationen im Katalysatorinneren können als ein Artefakt aus der Präparation der Proben für die ESMA betrachtet werden. Die Katalysatorpellets werden in der Mitte halbiert und danach plan geschliffen. Durch das Schleifen werden geringfügige Mengen der Schale über den gesamten Querschnitt des Trägers verteilt, was sich vor allem bei hohen Silberkonzentrationen in der ESMA bemerkbar macht. Die Dicke der aktiven Schale, welche als die Eindringtiefe von Palladium definiert ist, beträgt für die hier betrachteten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren rund 350 μm und liegt damit im Bereich industrieller Anwendung.^[12, 80]

Weiterhin wurde versucht, eine Aussage über die Anzahl an Aktivzentren auf der katalytisch aktiven Oberfläche zu treffen. Hierfür diente die dynamische Methode der CO-Pulschemisorption, wobei die chemisorbierte Menge an Kohlenmonoxid n_{CO} pro Masse an Katalysator bestimmt wurde. Da Kohlenmonoxid ausschließlich an Palladium und nicht an Silber chemisorbiert und die Beladung an Palladium für alle Katalysatoren konstant gehalten wurde, ist der Vergleich zwischen den in Tabelle 5.2 zusammengefassten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren über diese Charakterisierungsmethode zulässig. Die Ergebnisse der CO-Chemisorption sind in Tabelle 5.3 aufgelistet und zeigen eine Abnahme der chemisorbierten CO-Menge von 1.92 $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ für Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) hin zu 0.16 $\mu\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ für Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h). Die Resultate weisen somit auf eine sinkende Anzahl an Palladiumatome auf der katalytischen Oberfläche durch eine sukzessive Erhöhung der Silberbeladung hin. Auf Basis der CO-Chemisorption konnte für den Schalenkatalysator Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) eine Dispersität D_{Pd} von 46 % berechnet werden. Die D_{Pd} lässt sich nicht für die bimetallischen Katalysatoren bestimmen, da Silber die Palladiumoberfläche belegt und die Anzahl zugänglicher Palladiumatome verringert, aber Kohlenmonoxid nicht an Silber chemisorbiert. Diese Effekte führen zu einer Verfälschung der Aussagen.

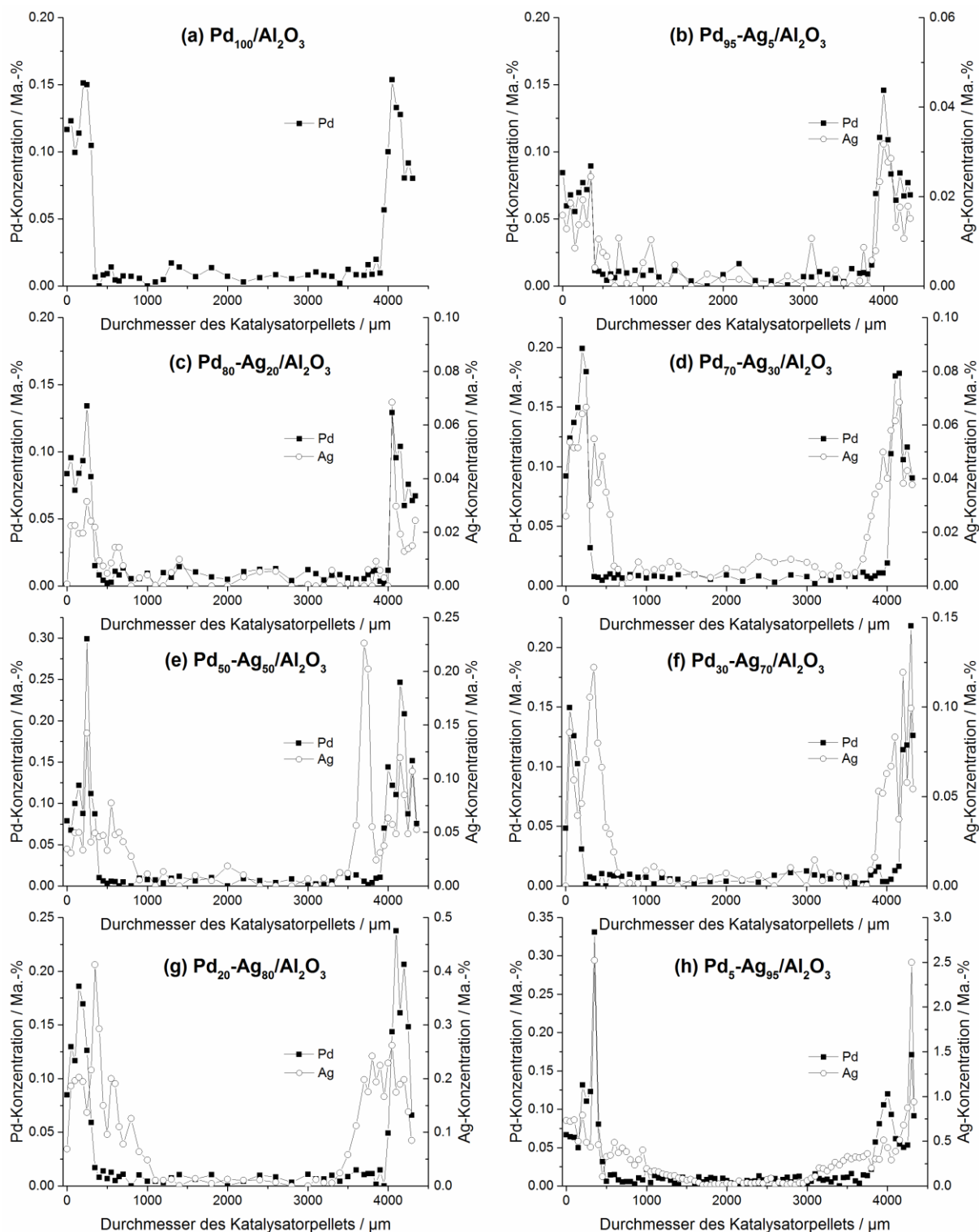


Abbildung 5.35: EDS der der präparierten Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen.

Mit Hilfe von DRIFT-Spektroskopie sollen Aussagen über die geometrische Beschaffenheit der der katalytisch aktiven Oberfläche getroffen werden. Hierfür wurden die präparierten Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren aus der Variation des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses unter Zuhilfenahme von Kohlenmonoxid als Sondenmolekül untersucht. Hervorzuheben ist die

Messung der CO-DRIFT-Spektren an den intakten Schalenkatalysatoren. Abbildung 5.36 zeigt die DRIFT-Spektren der hergestellten Schalenkatalysatoren nach einer einstündigen Behandlung mit Kohlenmonoxid bei 45 °C im Bereich von 2200 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹. Das Spektrum des silberfreien Katalysators Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) weist zwei Hauptspezies des adsorbierten Kohlenmonoxids auf, einfach und mehrfach gebundenes Kohlenmonoxid. Die Schwingungsbande bei 2079 cm⁻¹ kann linear (on-top) adsorbierten Kohlenmonoxid an Pd⁰ zugeordnet werden, was einem CO:Pd-Verhältnis von 1 entspricht.^[69, 170-171] Die breite Bande im Bereich von 2000 cm⁻¹ bis 1820 cm⁻¹ wird mehrfach gebundenem Kohlenmonoxid an Palladium zugewiesen, wobei eine Überlappung der einzelnen Schwingungsbanden zu beobachten ist. Der Schwingungsbereich von 2000 cm⁻¹ und 1975 cm⁻¹ wird 2-fach gebundenem Kohlenmonoxid an Pd(100) (bridged, CO:Pd=1:2) sowie gestaucht 2-fach verrücktem Kohlenmonoxid an Palladium (compressed bridged, CO:Pd=2:3) zugeordnet.^[170-172] Isoliertes 2-fach gebundenes Kohlenmonoxid an Palladium (isolated bridged, CO:Pd=1:2) ist im Bereich von 1950 cm⁻¹ bis 1910 cm⁻¹ zu finden.^[170-173] 3-fach gebundenes Kohlenmonoxid an Palladium (at 3-fold hollow sites, CO:Pd=1:3) wird im Schwingungsbereich von 2000 cm⁻¹ bis 1820 cm⁻¹ erwartet.^[173-174] Für alle Katalysatoren konnte keine Bande für Pd⁺CO bei 2127 cm⁻¹ beobachtet werden, was auf eine vollständige Reduktion der palladiumhaltigen Katalysatoren hindeutet.^[175-176] Des Weiteren wurde keine Interaktion von Kohlenmonoxid mit Silber beobachtet.^[175] Die CO-DRIFT-Spektren der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis sind in Abbildung 5.36 unter (b) bis (h) dargestellt. Auch hier wurden die zwei Hauptpeaks für linear und mehrfach gebundenes Kohlenmonoxid beobachtet. Allerdings kann ein Shift der terminalen CO-Bande mit steigenden Silberanteil von 2079 cm⁻¹ bei Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) zu 2040 cm⁻¹ für Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ (h) festgestellt werden. Diese hypsochrome Verschiebung wird durch eine stärkere Pd-CO Bindung hervorgerufen, was zu einer Blauverschiebung der CO-Streckschwingung im Vergleich zum freien CO-Molekül (2040 cm⁻¹) führt. Die Gründe für diese Beobachtung werden in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert. Zum einen wird von einem elektronischen Effekt (Ligandeneffekt) des Promotors Silber auf Palladium ausgegangen. Es wird Elektronendichte vom Silber auf das Palladium und von Palladium in die antibindenden 2π* Orbitale des Kohlenmonoxids übertragen. Diese erhöhte Elektronendichte in den antibindenden Orbitalen des CO-Moleküls bewirkt eine Absenkung der C-O-Schwingungsfrequenz, was an einer verringerten Wellenzahl des Schwingungsmaximums im IR-Spektrum sichtbar wird.^[177] Ein elektronischer Effekt des Promotors Silber in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen wurde bereits durch D.C. Huang et al.^[73] mittels XANES und von Zhang et al.^[35] über XPS beschrieben. Die hier beobachtete Verschiebung kann allerdings nicht Zweifelsfrei einem Ligandeneffekt

zugeschrieben werden. Da bei hohen Bedeckungsgraden gearbeitet wurde, muss auch von einem Bedeckungsgradeneffekt ausgegangen werden, wie Untersuchungen an Pt-Cu-Legierungen zeigen.^[178-179] Deshalb muss der Einfluss einer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der adsorbierten CO-Moleküle berücksichtigt werden. Dies gilt in der neueren Literatur als allgemein akzeptierter Grund für die beobachtete Verschiebung.^[178-180] Eine Abschwächung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der adsorbierten CO-Moleküle impliziert eine Vergrößerung des Abstandes der adsorbierten CO-Moleküle an Palladium durch sukzessive Verringerung des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses. Dies lässt auf einen geometrischen Effekt aufgrund einer Isolierung größerer Palladiumensembles durch Silber schließen. Weiterhin kann ein Shift hin zu höheren Wellenzahlen für die breiten Schwingungsbanden, welche mehrfach gebundene CO-Spezies repräsentieren, mit steigendem Silberanteil beobachtet werden. Dies kann auf einen Übergang von vorwiegend 3-fach zu 2-fach verbrückten CO zurückgeführt werden, was ebenfalls durch eine Isolierung von Palladiumzentren durch Silber und damit durch einen geometrischen Effekt begründet werden kann. Über CO-DRIFTS-Messungen konnte eine qualitative Aussage über die Isolierung von großen Palladiumensembles durch die Zugabe von Silber getroffen werden. Um dies quantitativ zu beschreiben wurde aus den Integralflächen der Schwingungsbanden ein Verhältnis zwischen mehrfach (alle Schwingungsbanden die nicht einer Adsorptionsstöchiometrie von 1:1 entsprechen) und terminal gebundenem Kohlenmonoxid an Palladium gebildet, welches im Folgenden als A_m/A_t bezeichnet wird. Hierfür wurde die Peakform mittels einer Gauss-Lorentz-Funktion entfaltet sowie gefittet und anschließend integriert. Weiterhin wurden die Integralflächen durch die Verwendung von Extinktionskoeffizienten für den linearen und mehrfach gebundenen Bereich korrigiert.^[181] Ein Beispiel hierfür ist in der Abbildung 8.13 in Abschnitt 8.5 dargestellt. Die Ergebnisse in Tabelle 5.3 demonstrieren eine Isolierung großer Pd-Ensembles durch eine sukzessive Erhöhung der Silberbeladung der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren bei konstantem Palladiumanteil und bestätigen somit einen Ensemble-Effekt. Die fluktuierende Absorbanz in den Spektren aus Abbildung 5.36 liegt vor allem in der Verwendung von industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit einer rauen Oberfläche und Palladiumbeladungen von 0.035 Ma.-%, welches in einer äußeren Schale von etwa 350 µm angereichert ist, begründet. Die Palladiumkonzentration an der Katalysatoroberfläche beträgt dabei laut ESMA etwa 0.1 Ma.-%.

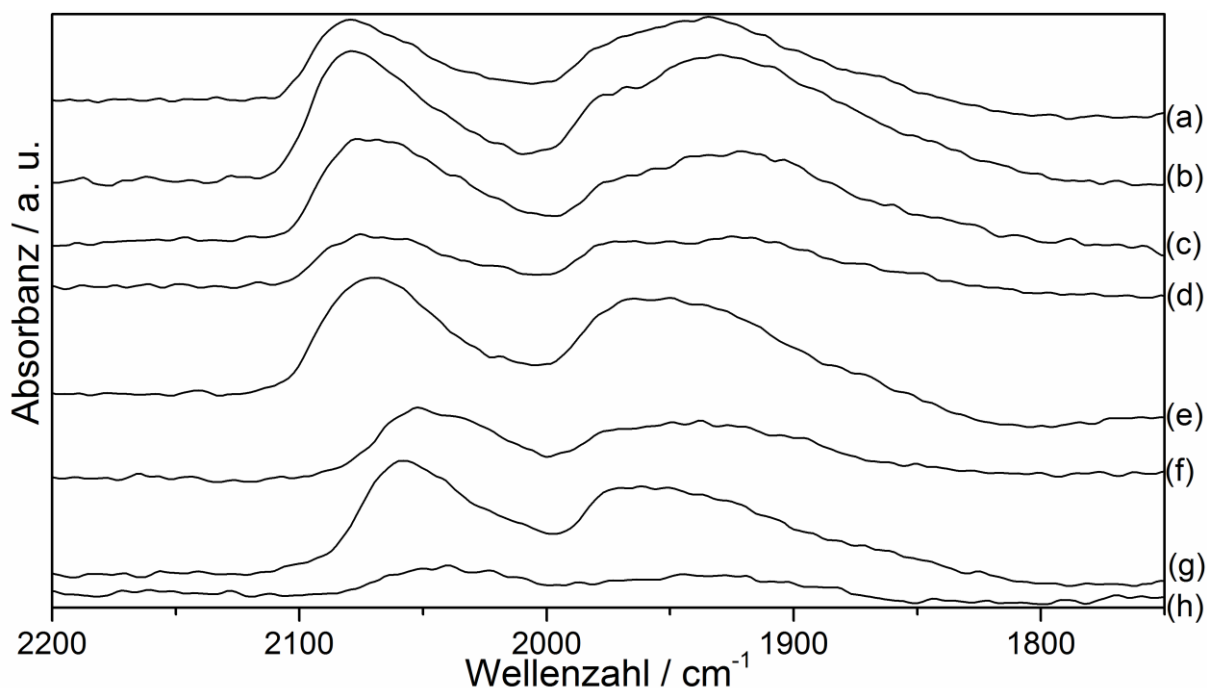


Abbildung 5.36: DRIFT Spektren von (a) Pd₁₀₀/Al₂O₃, (b) Pd₉₅-Ag₅/Al₂O₃, (c) Pd₈₀-Ag₂₀/Al₂O₃, (d) Pd₇₀-Ag₃₀/Al₂O₃, (e) Pd₅₀-Ag₅₀/Al₂O₃, (f) Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃, (g) Pd₂₀-Ag₈₀/Al₂O₃ und (h) Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ nach einer Stunde CO Beaufschlagung bei 45 °C. (veröffentlicht unter ^[182])

Tabelle 5.3: Ergebnisse der CO-Chemisorption, CO-DRIFTS sowie die berechnete effektive Anzahl an Palladiumoberflächenatomen und Kristallitgrößen der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen.

Katalysator	n_{CO} [$\mu\text{mol}_{CO} \text{ g}_{Kat}^{-1}$]	A_m/A_l	$n_{Pd,surf}$ [$\mu\text{mol}_{Pd} \text{ g}_{Kat}^{-1}$]	$\bar{d}_{Pd-Ag,TEM}$ / nm
Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃	1.92	0.24	2.30	4.2 ± 1.6
Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃	1.92	0.22	2.26	4.2 ± 1.6
Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃	1.69	0.19	1.96	4.6 ± 1.4
Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃	1.66	0.21	1.94	4.3 ± 1.3
Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃	1.38	0.16	1.57	4.9 ± 1.4
Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃	0.90	0.16	1.03	5.0 ± 2.2
Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	0.49	0.15	0.55	4.9 ± 1.7
Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃	0.16	0.10	0.17	7.9 ± 3.2

Unter Verwendung der Resultate aus CO-Chemisorption und CO-DRIFTS wird über Gleichung (5.4) eine effektive Anzahl an Palladiumoberflächenatomen $n_{Pd,surf}$ eingeführt. Hierbei werden

die mehrfach gebundenen CO-Spezies aus CO-DRIFTS Experimenten als 2-fach bridged mit einem Palladium zu Kohlenmonoxid Verhältnis von eins zu zwei betrachtet.

$$n_{Pd,surf} = n_{CO} \cdot \frac{2 \cdot \frac{A_m}{A_l} + 1}{\frac{A_m}{A_l} + 1} \quad (5.4)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst und beschreiben einen nahezu linearen Rückgang der $n_{Pd,surf}$ vom silberfreien Pd_{100}/Al_2O_3 mit $2.30 \mu mol_{Pd} g_{Kat}^{-1}$ hin zu dem Schalenkatalysator Pd_5Ag_{95}/Al_2O_3 mit dem geringsten Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis, welcher ein $n_{Pd,surf}$ von $0.17 \mu mol_{CO} g_{Kat}^{-1}$ aufweist. Die mittlere Kristallitgröße, bestimmt über TEM Untersuchungen, steigt mit der Zugabe von Silber leicht an. Die Abweichungen liegen allerdings im Bereich des Fehlers.

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) mit Wasserstoff wurde an den Katalysatoren (1) $Pd_{70}Ag_{30}/Al_2O_3$, (2) Pd_{100}/Al_2O_3 und (4) Ag_{100}/Al_2O_3 kalziniert bei 500 °C und (3) Pd_{100}/Al_2O_3 kalziniert bei 400 °C durchgeführt (Abbildung 5.37). Das TPR-Profil von (4) Ag_{100}/Al_2O_3 zeigt einen breiten Reduktionspeak bei etwa 92 °C. In der Literatur wird von einer Reduktion von AgO und AgO₂ im Temperaturbereich von 70 °C bis 130 °C berichtet.^[35] Das Spektrum des reinen Palladiumkatalysators (2) Pd_{100}/Al_2O_3 zeigt einen Reduktionspeak bei 39 °C für PdO^[183-184] und einen negativen Beitrag bei etwa 62 °C. Dieser negative Peak kann auf die Zersetzung einer Palladiumhydridphase zurückgeführt, welche sich unter Wasserstoff bei Raumtemperatur bildet und bei höheren Temperaturen unter Freisetzung von Wasserstoff wieder zersetzt.^[183-186] Weiterhin können zwei breite Reduktionspeaks bei 177 °C und 284 °C beobachtet werden, welche auf Palladiumspezies zurückzuführen sind, die aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem Trägermaterial $\alpha-Al_2O_3$ schwerer zu reduzieren sind.^[183, 187] Eine Kalzinierung bei 400 °C (3) anstelle bei 500 °C (2) führt zu einer Verschiebung des PdO-Reduktionspeaks hin zu 16 °C und zu einem deutlich ausgeprägteren Zerfallspeak der Palladiumhydridspezies. Diese Beobachtungen können auf eine Änderung der Partikelgröße und bzw. oder auf eine veränderte Morphologie durch die unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen zurückgeführt werden.^[188] Im Unterschied zu dem monometallischen Schalenkatalysator (2) Pd_{100}/Al_2O_3 wird der PdO-Reduktionspeak für (1) $Pd_{70}Ag_{30}/Al_2O_3$ bei einer höheren Temperatur von 45 °C wiedergefunden und es lässt sich kein Zerfall von Palladiumhydrid feststellen. Die Ergebnisse aus den TPR-Untersuchungen deuten auf eine Interaktion zwischen Palladium und Silber im bimetalischen Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysator hin, was durch eine unterdrückte Palladiumhydridbildung sichtbar wird.

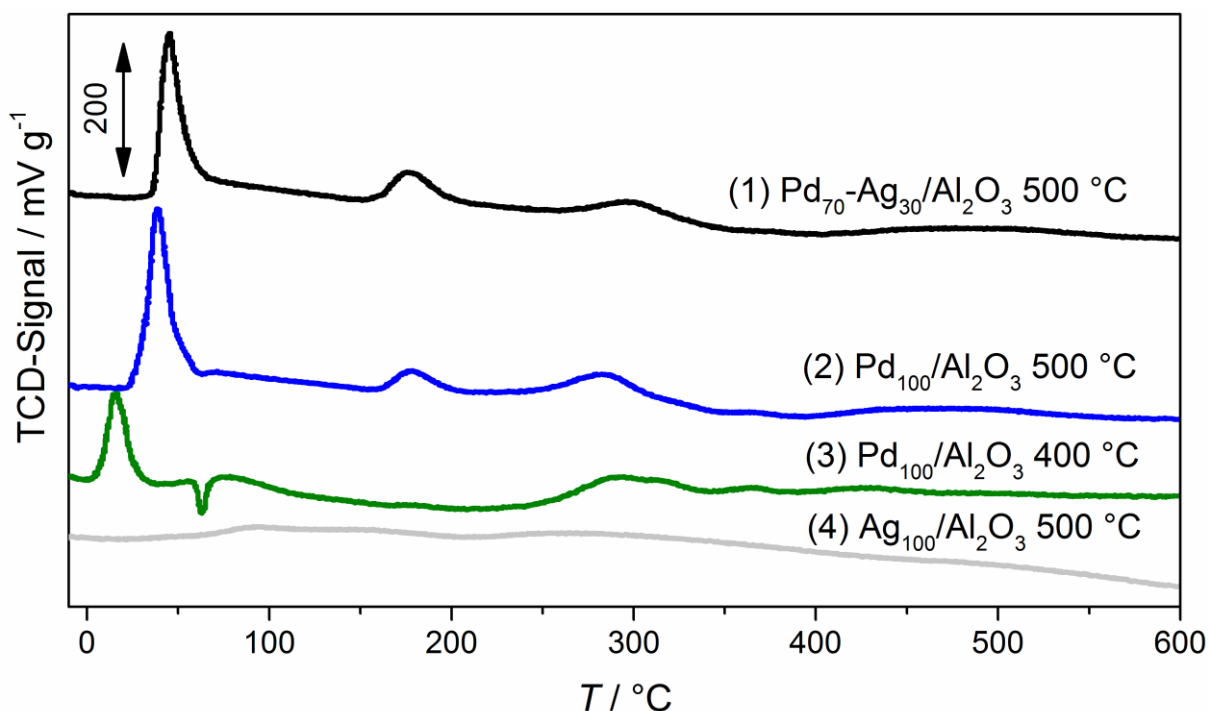


Abbildung 5.37: TPR-Profile der Schalenkatalysatoren (2) $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (4) $\text{Ag}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und (1) $\text{Pd}_{70}\text{-Ag}_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kalziniert bei 500 °C und (3) $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kalziniert bei 400 °C. (veröffentlicht unter ^[182])

In der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen wird Palladiumhydrid für eine verstärkte Ethanbildung verantwortlich gemacht.^[35, 80]

Die präparierten Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen wurden im Advanced TEMKIN-Reaktor hinsichtlich der Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen getestet. Die beobachteten Umsatzverläufe sind in Abbildung 5.38 gezeigt. Allgemein kann die Aussage getroffen werden, dass der Umsatz bei ähnlichen modifizierten Verweilzeiten wie erwartet mit steigendem Silberanteil abfällt. Entsprechend fällt der beobachtete Umsatz von 82 % für $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) zu 35 % für $\text{Pd}_5\text{-Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (h) bei einer modifizierten Verweilzeit von rund $681 \text{ g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}_{\text{Acetylen}}^{-1}$. Diese Erkenntnisse stimmen mit den beschriebenen Charakterisierungsergebnissen überein: Durch die Erhöhung des Silberanteils in Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren mit einer konstanten Palladiumbeladung sinkt der integral betrachtete Umsatz aufgrund einer Reduktion der effektiven Anzahl an Palladiumoberflächenatomen $n_{\text{Pd,surf}}$.

Wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben wird die Ethylenselektivität in der Literatur auf Basis der Selektivitäten zu Ethan und den C_4 -Komponenten berechnet, wobei keine eindeutigen Korrelationen zum Desaktivierungsverhalten gezogen werden können. Die zusätzliche Betrachtung der C_6 -Komponenten erweist sich als essenziell und wird hier mit berücksichtigt.

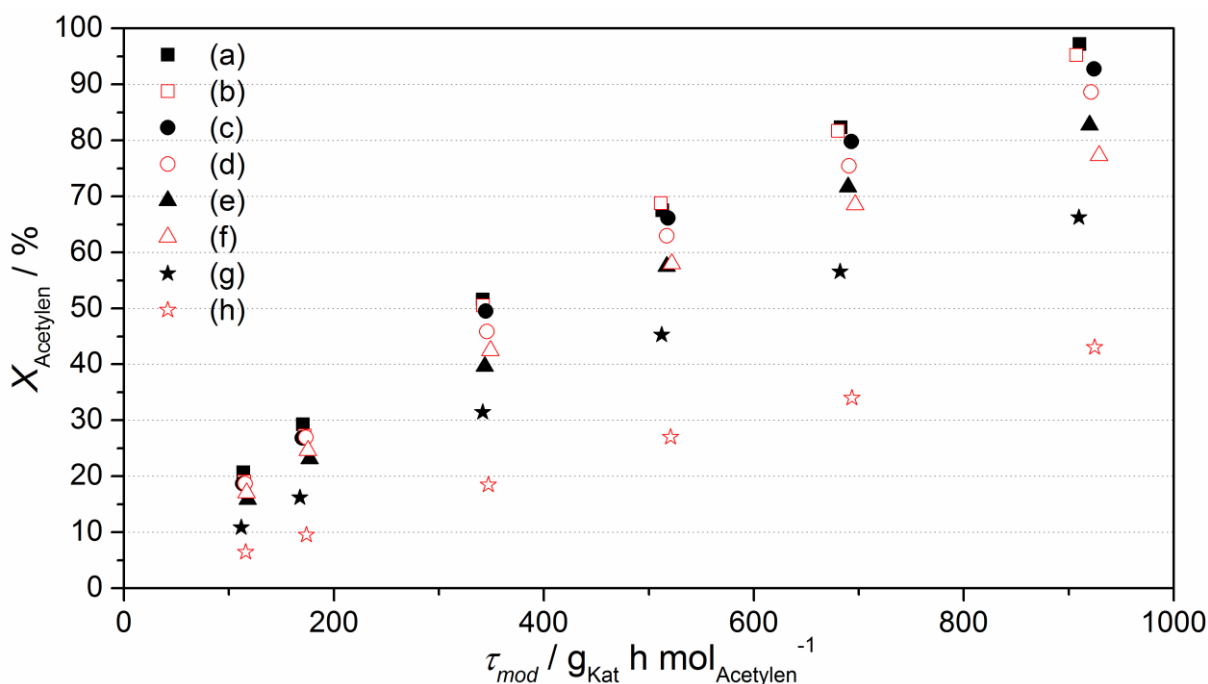


Abbildung 5.38: Umsatz von Acetylen $X_{Acetylen}$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} aus den Untersuchungen von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen: (a) Pd₁₀₀/Al₂O₃, (b) Pd₉₅-Ag₅/Al₂O₃, (c) Pd₈₀-Ag₂₀/Al₂O₃, (d) Pd₇₀-Ag₃₀/Al₂O₃, (e) Pd₅₀-Ag₅₀/Al₂O₃, (f) Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃, (g) Pd₂₀-Ag₈₀/Al₂O₃ und (h) Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[182])

In Abbildung 5.39 ist die verbesserte Ethylenselektivität für die präpartierten Schalenkatalysatoren aus der Variation des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses dargestellt. Vergleicht man die Katalysatoren bei einem Umsatz von rund 50 %, so ergibt sich ein eindeutiger Trend. Die höchsten Ethylenselektivitäten werden für den Katalysator Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ (h) mit 75 % beobachtet. Bis hin zum silberfreien Katalysator Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) wird ein Selektivitätsverlust von 11 % festgestellt. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.39 belegen den in der Literatur bekannten Selektivitätsgewinn zu Ethylen durch den Einsatz von Silber in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen. ^[12, 35, 78, 80]

Um allerdings die Unterschiede in den bestimmten Ethylenselektivitäten und den wahren Gewinn durch den Einsatz von Silber zu verstehen, ist es essenziell die Selektivitäten der auftretenden Nebenprodukte sowie die abgeschiedene Masse an Grünölen und Verkokungen auf dem Katalysator zu betrachten. Diese sind in Abbildung 5.40 in Abhängigkeit von den Palladiumatomprozenten der präpartierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen aufgetragen. Eine Absenkung des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses bewirkt eine sinkende Selektivität zu den C₄-Komponenten um etwa 3 % im Vergleich von Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) zu Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h). Im selben Umfang sinkt die Selektivität zu 1,3-Butadien, was darauf schließen lässt, dass die Selektivitäten der

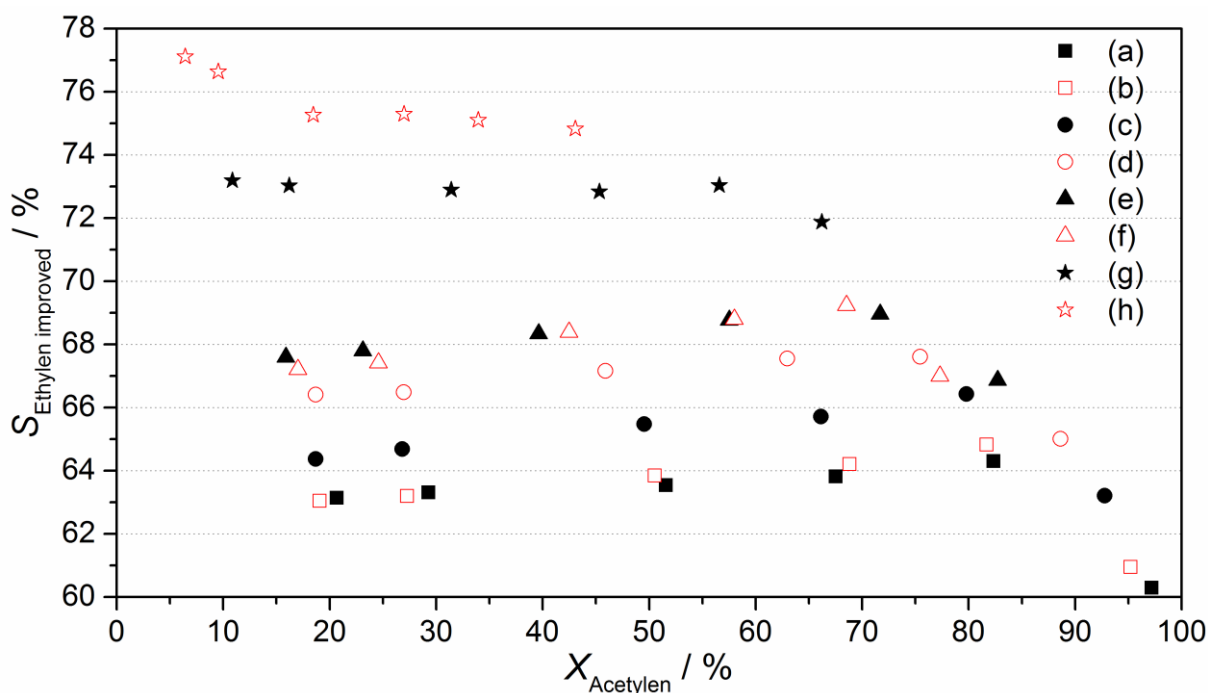


Abbildung 5.39: Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus der Variation der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen: (a) Pd₁₀₀/Al₂O₃, (b) Pd₉₅-Ag₅/Al₂O₃, (c) Pd₈₀-Ag₂₀/Al₂O₃, (d) Pd₇₀-Ag₃₀/Al₂O₃, (e) Pd₅₀-Ag₅₀/Al₂O₃, (f) Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃, (g) Pd₂₀-Ag₈₀/Al₂O₃ und (h) Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[182])

Nebenprodukte 1-Buten sowie der 2-Butene in Summe eine Konstanz aufweisen. Die Selektivität zu Ethan bleibt ebenfalls für alle untersuchten Katalysatoren konstant und variiert maximal um 1 %, was im Bereich des Messfehlers liegt. Wie Abbildung 5.40b darlegt sinkt die beobachtete C₆-Selektivität mit der fortlaufenden Zugabe von Silber beginnend vom Katalysator Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) mit 14 % bis hin zu Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h) mit 5 %. Zusammenfassend kann der Selektivitätsgewinn an Ethylen durch die Zugabe von Silber als Promotor durch eine verminderte Bildung an Oligomeren begründet werden. Dies findet sich ebenfalls in der bestimmten Massenzunahme wieder. So beträgt diese für Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h) unter einem Prozent und steigt bis hin zu Pd₁₀₀/Al₂O₃ (a) auf 11 %. Auf Grundlage der Selektivitäten und dass der hier vorgestellte Schalenkatalysator Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h) bei 45 °C stabile Selektivitäten und einen Umsatz von rund 70 % aufweist, kann dieser mit den beschriebenen industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren B und C aus Abschnitt 5.1.2 und 5.4 konkurrieren.

Der Einfluss des Promotors Silber auf die Bildung von C₄- und C₆-Komponenten ist in der Literatur, vor allem für letzteres, nicht im Detail beschrieben, spielt aber in Bezug auf das Desaktivierungsverhalten der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der industriellen Anwendung eine wichtige Rolle. Wie beschrieben führt die Zugabe von Silber zu einer Verminderten Bildung von diesen Nebenprodukten (Abbildung 5.40). Dies lässt sich über eine

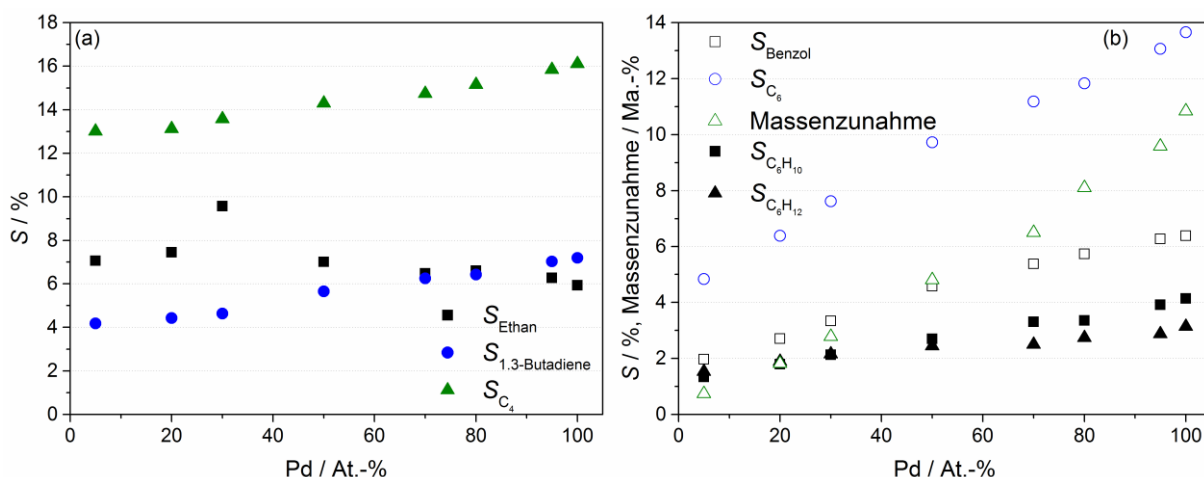


Abbildung 5.40: (a) Selektivitäten zu Ethan, 1,3-Butadien und den C₄-Komponenten sowie (b) die Selektivitäten zu den C₆-Komponenten und die Massenzunahme, bestimmt durch Auswiegen der Katalysatorpellets vor und nach dem Versuch, jeweils als Funktion der Palladium Atomprozente der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen ($T = 30$ °C, $p = 10$ bar, $GHSV = 4000$ h⁻¹). (veröffentlicht unter ^[182])

fortlaufende Isolierung von größeren Palladiumensembles durch die Zugabe von Silber bei konstanter Palladiumbeladung, wie durch die Charakterisierung gezeigt, erklären, da für die Hydroooligomerisierung mindestens zwei Aktivzentren in örtlicher Nähe zueinander nötig sind. Mechanistische DFT-Studien zur Bildung von 1,3-Butadien, welches als Precursor für die Bildung höherer Oligomere gilt ^[50, 53, 189], von Yang et al. ^[163] an Palladium bestätigen diese These. Es wurde eine langsamere Bildungsrate für 1,3-Butadien an einer Pd-Ag-Oberfläche im Vergleich zur reinen Palladiumoberfläche festgestellt. Wie in Abbildung 5.40a gezeigt ist der Einfluss von Silber auf die Ethanbildung nicht gegeben. Eine Unterdrückung der Palladiumhydridbildung durch die Zugabe von Silber, wie durch TPR Untersuchungen gezeigt (Abbildung 5.37), führt nicht wie in der Literatur ^[35, 80] beschrieben zu einer erhöhten Ethanselektivität.

Wie sich eine verminderte Oligomeren- und Koksbildung und Abscheidung auf der Katalysatoroberfläche auf das Desaktivierungsverhalten von kommerziell erhältlichen Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren auswirkt wurde bereits in Abschnitt 5.3 näher beleuchtet. Um die oben beschriebenen Selektivitätsverläufe mit dem Desaktivierungsverhalten in Einklang zu bringen, wurden 100 h Langzeittests mit dem silberfreien Pd₁₀₀/Al₂O₃-Schalenkatalysator (a) und dem Katalysator Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃ (h), welcher den höchsten Silberanteil aufweist, durchgeführt. Hierbei wurde die Temperatur während der Einlaufphase so geregelt, dass ein Umsatz von rund 70 % erreicht wurde. Dieser Umsatzbereich entspricht dem im ersten Katalysatorbett im industriellen Reaktor, wobei in diesem Bereich die höchsten Desaktivierungsraten beobachtet werden. ^[12, 80] Infolgedessen

wurde die Reaktortemperatur für $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) auf 27°C und für $\text{Pd}_5\text{Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (h) auf 45°C eingestellt. Das Umsatz- und Selektivitätsverhalten der beiden Katalysatoren während des Langzeittests über 100 h ist in Abbildung 5.41 gezeigt. Für $\text{Pd}_5\text{Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (h) wird ein linear sinkender Umsatz mit einem Abfall von rund $0.07\% \text{ h}^{-1}$ beobachtet, was zur Folge hat, dass der Umsatz nach 100 h TOS um 6.8 % abgefallen ist. Hingegen steigt für den silberfreien Schalenkatalysator $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) der Umsatz nach der 10-stündigen Einlaufphase auf 76 % an, bevor eine eindeutige Desaktivierung mit einem Umsatzrückgang bis auf 59 % festgestellt werden kann. Der Umsatz sinkt nach Erreichen des Maximums mit einer Rate von ca. $0.24\% \text{ h}^{-1}$. Das ausgeprägtere Desaktivierungsverhalten von $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) ist im Einklang mit der abgeschiedenen Menge an Grünölen und Verkokungen zu sehen, welche für $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) mit 18.1 Ma.-% anteilmäßig deutlich höher ist als für $\text{Pd}_5\text{Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (h) mit 2.5 Ma.-%. Entsprechend lassen sich die in Abschnitt 5.4 getroffenen Aussagen bestätigen, dass die beobachteten Selektivitäten zu den C_4 - aber vor allem auch zu den C_6 -Komponenten essentielle Indikatoren für das Desaktivierungsverhalten in der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen darstellen. Das Selektivitätsverhalten zum Wunschprodukt Ethylen aus Abbildung 5.41b spiegelt ebenfalls die Beobachtungen aus Abschnitt 5.3 wieder. Die Desaktivierung der Katalysatoren geht mit einem Rückgang der Ethylenselektivitäten bedingt durch eine verstärkte Folgehydrierung zu Ethan einher. So sinkt die Ethylenselektivität für $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) während der Langzeituntersuchungen um 35.1 % auf 28.7 % ab. Hingegen erweist sich der $\text{Pd}_5\text{-Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (h) auch hier als deutlich stabiler mit einem Selektivitätsverlust von 5.6 %. Die Ursachen für das Desaktivierungsverhalten wurden bereits in Abschnitt 5.3 näher beleuchtet. Die präsentierten Ergebnisse zeigen eine deutlich gesteigerte Langzeitstabilität des $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schalenkatalysatoren durch die Zugabe von Silber,

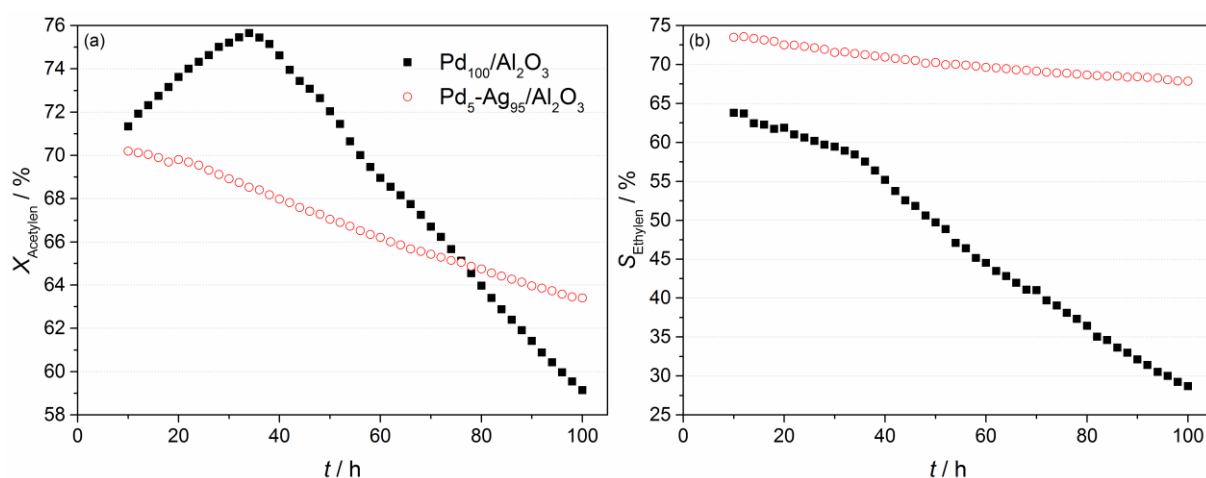


Abbildung 5.41: (a) Umsätze an Acetylen und (b) Selektivitäten zu Ethylen während eines Langzeittests über 100 h des silberfreien Schalenkatalysators $\text{Pd}_{100}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T = 27^\circ\text{C}$) und von $\text{Pd}_5\text{-Ag}_{95}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T = 45^\circ\text{C}$), ($p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 4000 \text{ h}^{-1}$). (veröffentlicht unter ^[182]).

wodurch in der industriellen Anwendung die Zeit zwischen den Regenerationszyklen verlängert und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses gesteigert werden kann.

Aus Abbildung 5.38 wird ein integraler Umsatzrückgang der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren durch eine Verringerung des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses bei konstanter Palladiumbeladung sichtbar. Geht man davon aus, dass jedes Palladiumoberflächenatom für die Umsetzung von Acetylen zur Verfügung steht, so sollte der Umsatz stetig mit der sinkenden Anzahl an Palladiumoberflächenatomen fallen. Wie die Charakterisierung mittels CO-Chemisorption und CO-DRIFTS zeigen, sinkt die absolute Anzahl an Palladiumoberflächenatomen $n_{Pd,surf}$ mit steigender Silberbeladung. Da der Umsatz von Acetylen an Silber vernachlässigbar gering ist, ist es zulässig die Umsatzrate an Acetylen für die Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in Bezug auf $n_{Pd,surf}$ zu beschreiben. Die Turnoverfrequency (TOF) wurde nach Gleichung (5.5) unter Verwendung der umgesetzten Menge an Acetylen berechnet.

$$TOF = \left(\frac{\Delta n_{acetylene\ converted}}{\Delta t \cdot m_{cat}} \right) \cdot \frac{1}{n_{Pd,surf}} \quad (5.5)$$

Die Resultate aus Abbildung 5.42 zeigen ein unterschiedliches Verhalten verglichen mit dem beobachteten Umsatzverhalten aus Abbildung 5.38. Es kann eine Steigerung der TOF mit einem sinkenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis festgestellt werden. Die Umsatzraten pro Palladiumoberflächenatom (TOF) sind im Bereich von 100 At.-% bis 50 At.-% Palladium mit 0.2 s⁻¹ konstant. Eine weitere Absenkung des Palladiumanteils durch Zugabe von Silber führt zu einer signifikanten Steigerung der TOF bis hin zu 0.9 s⁻¹ für Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ (h) bzw. 5 At.-% Palladium. Die Charakterisierung der Katalysatoren mit CO-Chemisorption und CO-DRIFTS demonstriert eine Isolierung von großen Palladiumensembles durch die sukzessive Zugabe von Silber zu Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit konstanter Palladiumbeladung. Die Untersuchungen aus Abbildung 5.42 und die Ergebnisse der Charakterisierung legen nahe, dass isolierte Palladiumzentren bzw. kleinere Palladiumensembles aktiver für die Umsetzung von Acetylen sind als Palladiumoberflächenensembles mit benachbarten Palladiumatomen. Weiterhin handelt es sich auf Grundlage der Beobachtungen bei der Selektivhydrierung von Acetylen um eine struktursensitive Reaktion, da die Umsatzraten pro Palladiumoberflächenatom mit besserer Isolierung der Palladiumensembles steigen. Das beobachtete Verhalten kann über einen Shift von einer stark gebundenen multi-σ Acetylenpezies an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit geringer Silberbeladung und großen Palladiumensembles hin zu einer schwach gebundenen π-Spezies an isolierten

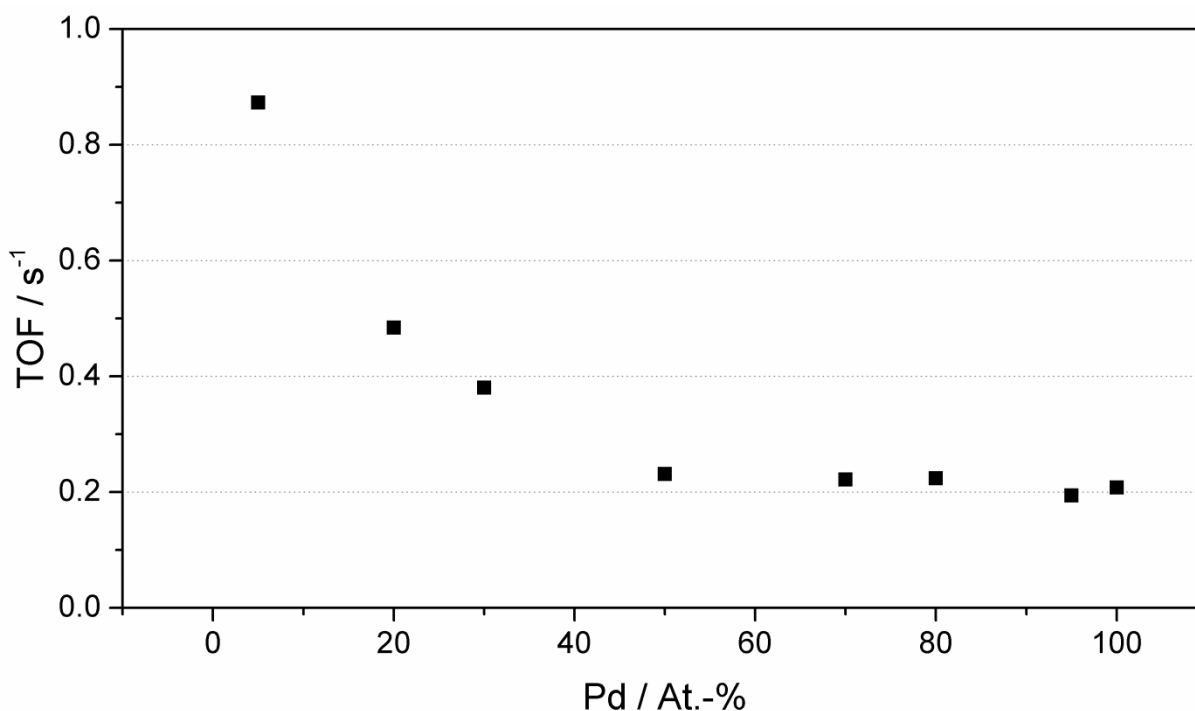


Abbildung 5.42: Turnover-frequency (TOF) der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 16000\text{ h}^{-1}$). (veröffentlicht unter ^[182])

Palladiumzentren der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit hoher Silberbeladung erklärt werden. Der Wechsel der Adsorptionsspezies des Acetylens führt zu einer Steigerung der Menge an adsorbiertem Acetylen pro Palladiumoberflächenatom. ^[78] Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Ethylenbildung aufgrund der Adsorptionsstärke über die schwach gebundene π -Spezies deutlich schneller als über die stark gebundenen σ -Spezies^[78]. Diese zwei Sachverhalte dienen als Erklärung für die beschriebenen Beobachtungen.

Die dargelegten Ergebnisse an industriell relevanten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren sind in guter Übereinstimmung zu den Untersuchungen von Y. Zhang et al. ^[78] zu sehen. Dabei wurden Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Acetylen an pulverförmigen 1.85 Ma.-% Pd/SiO₂-Katalysatoren durchgeführt, welche mit Silber bzw. Gold über chemische Abscheidung promotiert wurden. Die Autoren schließen hierbei auf einen rein geometrischen und keinen elektronischen Einfluss der Promotoren, da durch den Einsatz von Silber bzw. Gold vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden. Der beschriebene Übergang der Adsorptionsspezies wurde zusätzlich über kinetische Messungen bestätigt. Hierbei wurde eine Verringerung der Aktivierungsenergie und eine Änderung der Reaktionsordnung für Acetylen von -0.67 für den unpromotierten zu -0.20 für den promotierten 1.85 Ma.-% Pd/SiO₂-Katalysator festgestellt. Über die Kombination dieser Ergebnisse lässt sich die gesteigerte TOF für die promotierten Katalysatoren erklären.

In diesem Abschnitt wurde die Untersuchungen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis und konstanter Palladiumbeladung dargelegt. Die Charakterisierung mit CO-Chemisorption und CO-DRIFTS suggeriert eine abnehmende Anzahl der effektiven Palladiumoberflächenatome sowie eine stete Isolierung größerer Palladiumensembles durch eine sukzessive Zugabe von Silber. Die beschriebene Studie belegt, dass es sich bei der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen um eine struktursensitive Reaktion handelt, was durch einen Shift der Adsorptionsspezies begründet wird. Weiterhin substantiiert die Studie eine geminderte Bildung an C₄- und C₆-Komponenten durch die Zugabe von Silber als Promotor. Diese gelten als ausschlaggebende Indikatoren für eine Bildung und Abscheidung von Grünölen und Verkokungen auf der katalytischen Oberfläche, was zu einer Desaktivierung der Katalysatoren führt. Langzeituntersuchungen von Pd₁₀₀/Al₂O₃ und Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃ bekräftigen diese Beobachtungen.

5.5.3. Einfluss der Schalendicke

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Schalendicke auf die Performance der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung unter tail-end Bedingungen untersucht werden. Bereits im Abschnitt 5.2.2 konnten mittels Modellierung in COMSOL Multiphysics® erste Hinweise auf den Einfluss auf Umsatz und Selektivität innerhalb einer konstanten Schalendicke, bedingt durch eine bevorzugte Adsorption von Acetylen an Palladium [10-11], gefunden werden. Die theoretischen Betrachtungen sowie die geometrischen und physikalischen Modelle werden genutzt, um das Verhalten von Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit unterschiedlicher Schalendicke zu beschreiben. Hierfür wurde die Anzahl der Aktivzentren jeweils konstant gehalten und entsprechend der gewünschten Schalendicken auf das Volumen des porösen Trägermaterials verteilt. Die berechneten Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der Schalendicke sind in Abbildung 5.43 gezeigt. Aus der Modellierung geht hervor, dass der Umsatz nach dem Reaktor durch eine zunehmende Schalendicke sinkt. Im Vergleich wurde ein Umsatzrückgang von über 2 % beim Übergang von einer Schalendicke von 50 μm hin zum durchgetränkten Katalysator berechnet (Abbildung 5.43a). Grundsätzlich sollte allerdings durch eine breitere Schalendicke und gleicher Verweilzeit von Acetylen im porösen Katalysator die Wahrscheinlichkeit der Reaktion erhöht werden. Dies wird in der Simulation nur für die ersten Katalysatorpellets im ersten Modul wiedergefunden. Der bestimmte Umsatzrückgang lässt sich durch eine verstärkte Folgehydrierung zum Ethan begründen und dem zusätzlichen Verbrauch von Wasserstoff. Da Acetylen und Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden,

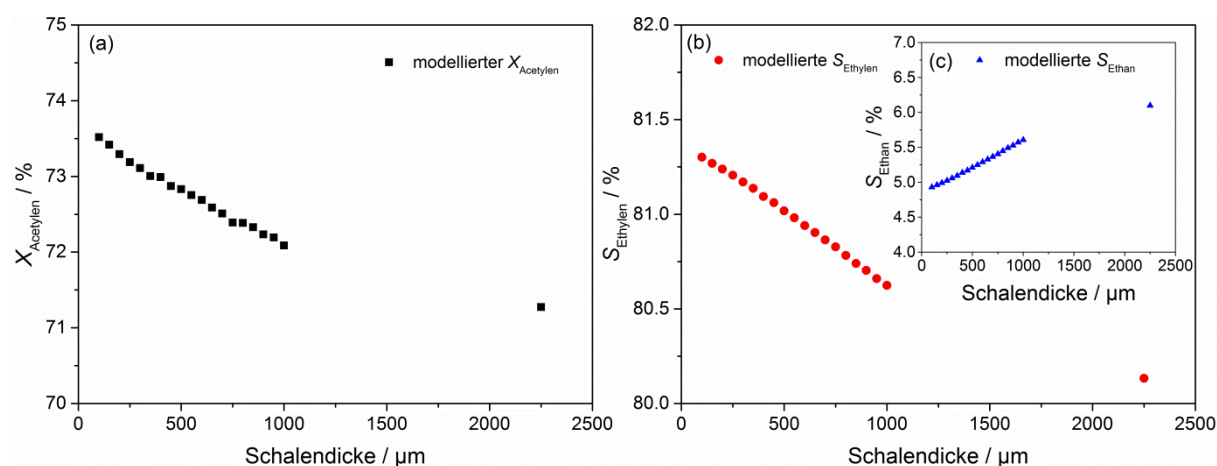


Abbildung 5.43: (a) Umsatz an Acetylen, (b) Selektivität zu Ethylen und (c) Selektivität zu Ethan in Abhängigkeit von der Schalendicke, jeweils modelliert mit dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Zusammenhängen.

wird Wasserstoff durch die auftretenden Nebenreaktionen zur limitierenden Komponente für den Acetylenumsatz. Weiterhin sinkt die Ethylenselektivität mit steigender Schalendicke durch eine verstärkt stattfindende Ethanbildung, wie in Abbildung 5.43b und Abbildung 5.43c dargestellt. Dieses Phänomen lässt sich auf eine auftretende Porendiffusionslimitierung zurückführen, welche zu einer Anreicherung an Ethylen in der Pore führt und durch den deutlich schnelleren Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff die Folgehydrierung begünstigt. Mit Hilfe des Thiele-Moduls aus Gleichung (2.8) lässt sich dieses Verhalten beschreiben. Die Selektivität zu den C₄-Komponenten erwies sich als nicht abhängig von der Schalendicke, was darauf zurückgeführt werden kann, dass laut kinetischen Modell ^[12, 81] und mechanistischer Betrachtung ^[45, 158-159] die Selektivhydrierung von Acetylen und die C₄-Bildung an einem Aktivzentrum stattfinden.

Um die theoretischen Betrachtungen zu überprüfen, wurden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken präpariert. Als Grundlage diente der Katalysator FPR aus Abschnitt 5.5.1 mit einer Beladung von 0.035 Ma.-% Palladium und 0.015 Ma.-% Silber. Durch eine Variation des zur Präparation verwendeten Imprägnierolumens, welches anteilmäßig auf das Porenvolumen des Trägers bezogen wurde, konnten Katalysatoren mit unterschiedlichen Schalendicken hergestellt werden. Die Schichtdicke bzw. Schalendicke wird hierbei als die Eindringtiefe der katalytisch aktiven Komponente Palladium vom äußeren Rand der Trägerpellets in das Innere desselben definiert. Tabelle 5.4 fasst die präparierten Katalysatoren, das verwendete Porenvolumen sowie die gemessenen und theoretischen Schalendicken zusammen. Die gemessenen und theoretischen Schalendicken zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, wodurch die Methode der Einstellung der Schalendicke verifiziert wurde. Zusätzlich wurden die über optische

Tabelle 5.4: Präparierte Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken, dem verwendeten Porenvolumen für die Imprägnierung sowie der sich daraus theoretischen Schalendicke und mittlere Kristallitgrößen.

Katalysator bzw. gemessene Schalendicke ^a	Verwendetes Porenvolumen / %	theoretische Schalendicke / µm	$\bar{d}_{Pd-Ag,TEM}$ / nm
205 µm	20	161	4.5 ± 1.5
319 µm	40	352	4.3 ± 1.3
948 µm	80	935	4.3 ± 1.7
durchgetränkt	100	durchgetränkt	4.7 ± 1.6

^a Bestimmt über die optische Methode.

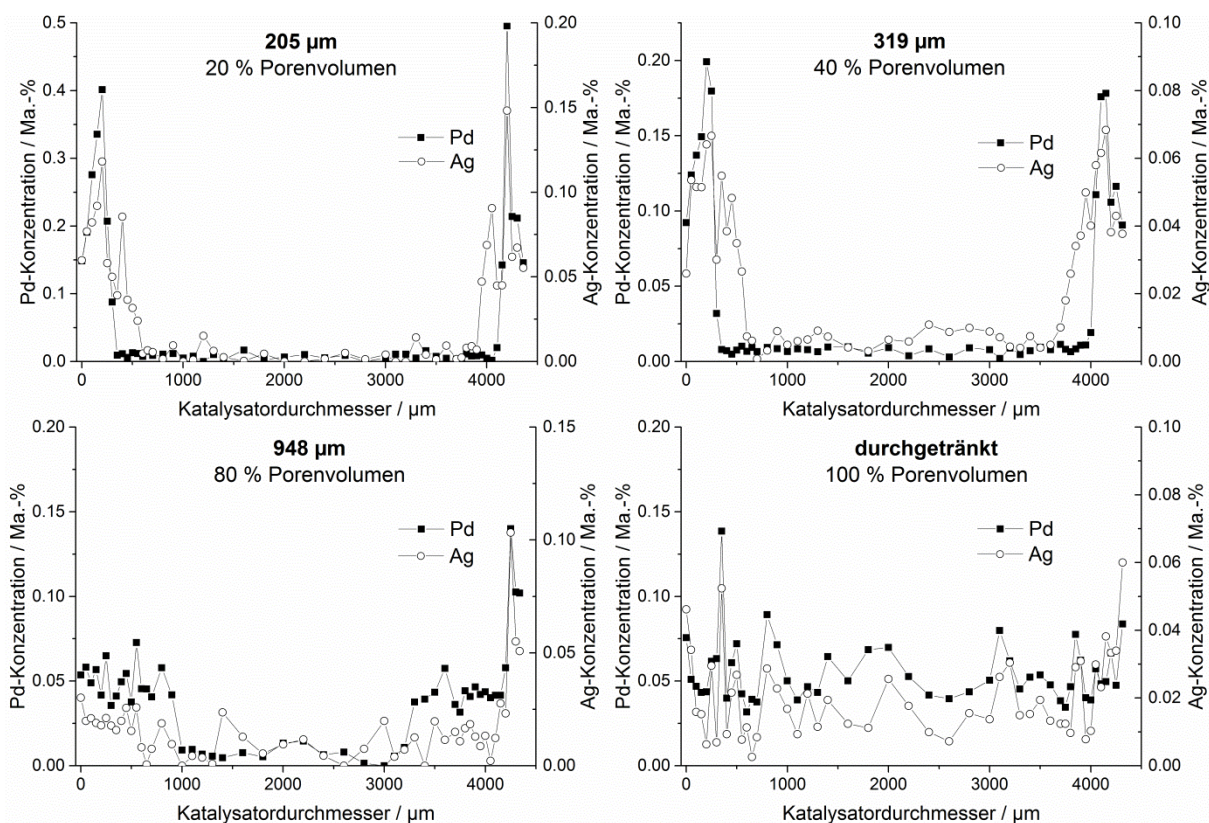


Abbildung 5.44: ESMA der der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierender Schichtdicke.

Methoden bestimmten Schalendicken mit der ESMA überprüft. Wie Abbildung 5.44 zeigt, lassen sich die optisch bestimmten Schalendicken mit der ESMA bestätigen, wobei wie gewünscht die höchsten Palladiananreicherungen mit den höchsten Silberanreicherungen einhergehen. Des Weiteren wird durch die breitere Verteilung der Metalle bei gleichbleibender Beladung eine sinkende örtliche Konzentration dieser festgestellt. Die mittleren Kristallitgrößen der Pd-Ag-Partikel unterscheiden sich für die untersuchten Katalysatoren nur geringfügig und liegen im Bereich von 4.5 nm, sodass hier von keinem Unterschied ausgegangen werden kann. Die Kristallitgrößenverteilungen sind im Abschnitt 8.5 in Abbildung 8.23 bis Abbildung 8.26 dargestellt.

Die reaktionstechnischen Ergebnisse der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierender Schalendicke sind in Abbildung 5.45 zusammengefasst. Das Umsatzverhalten aus Abbildung 5.45a besonders für eine τ_{mod} von rund $910 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}_{Acetylen}^{-1}$ spiegelt die theoretischen Betrachtungen wieder: Die höchsten Umsätze werden für den Katalysator mit der kleinsten Schalendicke von 205 µm beobachtet, die weiteren folgen entsprechend ihrer Schalendicke. Hin zu kleineren τ_{mod} kehrt sich das Verhältnis um, wie im Bereich von $115 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}_{Acetylen}^{-1}$ bis $170 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}_{Acetylen}^{-1}$ zu erkennen. Der höchste Umsatz wird bei $115 \text{ g}_{Kat} \text{ h mol}_{Acetylen}^{-1}$ für den durchgetränkten Katalysator mit 22 % gefunden, bis hin zum Katalysator mit einer Schichtdicke von 205 µm fällt der Umsatz auf 17 %. Dieses Verhalten konnte durch die

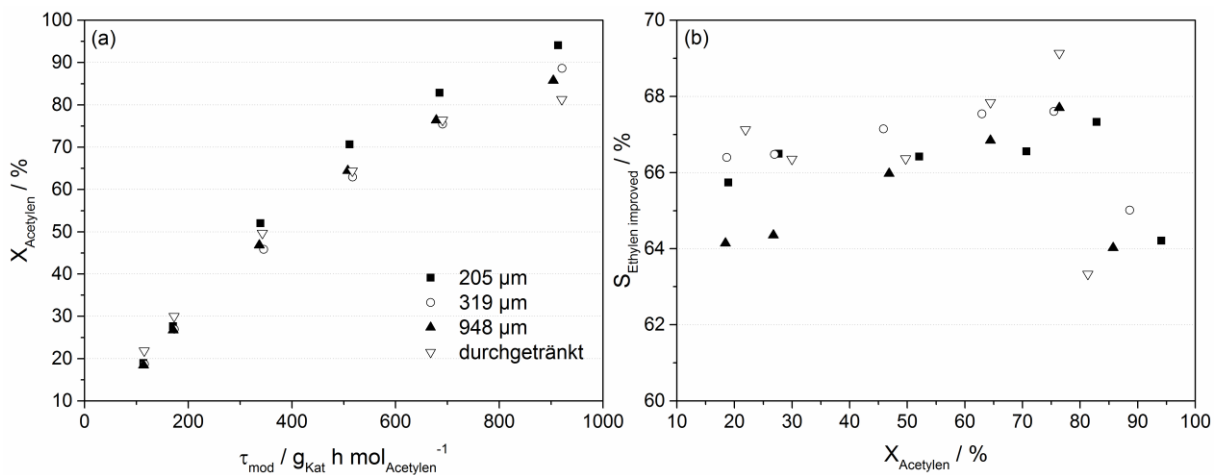


Abbildung 5.45: (a) Umsatz von Acetylen X_{Acetylen} über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} und (b) Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus den Untersuchungen von Pd-Ag/ Al_2O_3 -Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken ($T = 30^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$).

Simulation lediglich für die ersten Katalysatorpellets im ersten Modul gefunden werden, allerdings nicht wie experimentell bestimmt nach dem ersten Modul. Die Gründe für diese Umsatzverh ltnisse wurden bereits in diesem Abschnitt diskutiert. Für die Ethylenselektivitäten ergibt sich kein kongruentes Bild mit der Simulation (Abbildung 5.45b). Die höchsten Selektivitäten werden bei rund 65 % Umsatz für den durchgetränkten Katalysator beobachtet, wohingegen der Schalenkatalysator mit einer Schichtdicke von 205 μm eine um 2 % geringere Ethylenselektivität aufweist. Um diesen Widerspruch zwischen Experiment und Simulation aufzudecken, ist es von entscheidender Bedeutung die Nebenproduktselektivit ten in die Betrachtungen mit einzubeziehen. In Abbildung 5.46 sind diese für Ethan sowie für die C_4 - und C_6 -Komponenten zusammengefasst. Durch eine größer

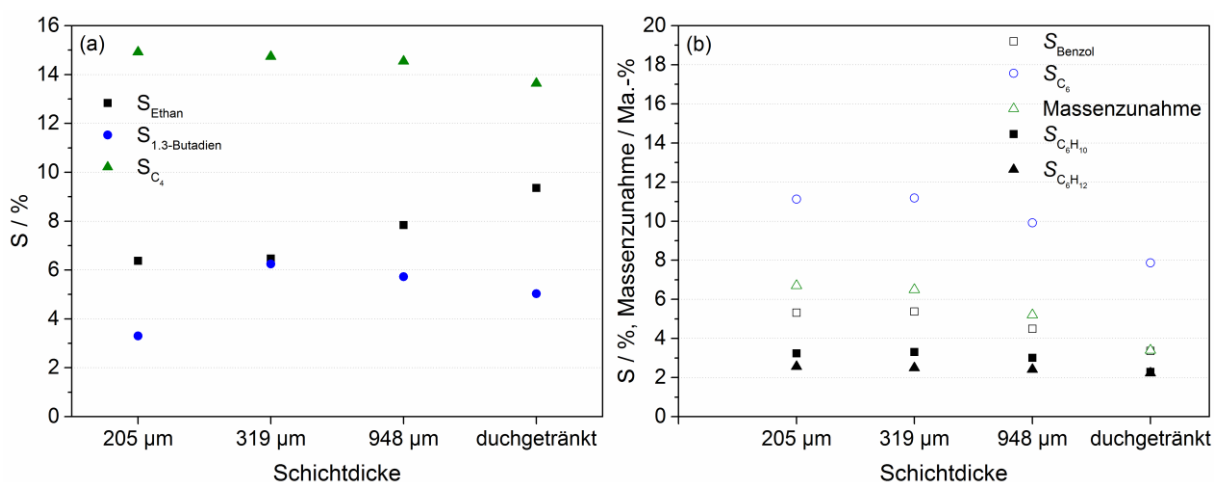


Abbildung 5.46: (a) Selektivitäten zu Ethan, 1,3-Butadien und den C_4 -Komponenten sowie (b) die Selektivitäten zu den C_6 -Komponenten und die Massenzunahme, bestimmt durch Auswiegen der Katalysatorpellets vor und nach dem Versuch, jeweils aufgetragen über die Schichtdicke ($T = 30^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 4000 \text{ h}^{-1}$).

werdende Schichtdicke ist eine ansteigende Ethanselektivität zu beobachten, was ebenfalls durch die Simulation beschrieben wurde und gegenteilig zu Selektivitätsverlauf von Ethylen aus Abbildung 5.45b ist. Maßgeblich entscheidend für die steigenden Ethylenselektivitäten mit größerer Schalendicke sind die Selektivitäten zu den gebildeten C₆-Komponenten (Abbildung 5.46b). Diese zeigt einen gegenläufigen Trend zur Ethanselektivität und kompensiert dessen Abfall. Die C₆-Selektivität fällt vom Schalenkatalysator mit einer Schichtdicke von 205 µm bis zum durchgetränkten Katalysator von 11 % auf 8 %. Dies lässt sich entsprechend des Umsatzrückganges durch eine Verarmung von Acetylen und Wasserstoff, was durch die Hydrierung von Ethylen noch verstärkt wird, in der Katalysatorschicht erklären. Schlussfolgernd lässt sich annehmen, dass das Kettenwachstum ausgehend von den C₄-Komponenten hin zu den C₆-Komponenten hauptsächlich über Acetylen abläuft. Entsprechend der geringeren Selektivitäten zu den Oligomere wurde die geringste Massenzunahme nach einem Standardversuch mit 3.4 Ma.-% für den durchgetränkten Katalysator bestimmt, die Schalenkatalysatoren folgen entsprechend ihrer Schichtdicke bis zu einer Massenzunahme von 6.7 Ma.-%.

In Bezug auf die industrielle Anwendung sind sowohl sehr geringe Schalendicken als auch sehr breite Schichtdicken problematisch. Ist die Aktivkomponente nur in einer sehr dünnen äußeren Schicht angereichert, so kann es vor allem bei exothermen Reaktionen wie der Selektivhydrierung von Acetylen zu einer örtlich begrenzten Hot-Spot-Bildung an der Katalysatorschale kommen, was Probleme im Wärmemanagement sowie im Selektivitätsverhalten mit sich führt. Hingegen sind Katalysatoren mit einer sehr breiten Metallverteilung anfälliger für Desaktivierungsphänomene. Auch wenn die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen in diesen System leicht unterdrückt ist, kommt es im Laufe der Reaktion zu einer Füllung der Poren durch Grünöle und Verkokungen. Da sich die Aktivkomponente weiter im inneren des Porensystems befindet, sind die Diffusionswege entsprechend lang. Die Kombination aus sinkenden D_{eff} durch die Füllung der Poren und langen Diffusionswegen bei breiten Schalendicken führt zu einer ausgeprägten Diffusionslimitierung der Reaktion, was sich nachteilig im Umsatz- und Selektivitätsverhalten bemerkbar macht.

6. Zusammenfassung

Bei einer Vielzahl von Reaktionen in der chemischen Industrie kommen Schalenkatalysatoren mit einer dünnen aktiven Schicht zum Einsatz, die für Laboruntersuchungen aber häufig zerkleinert werden. Dabei wird die Schale zerstört und somit die speziellen Stoff- und Wärmetransporteigenschaften eines solchen Katalysatortyps. Dies kann durch ein besonderes Reaktordesign verhindert werden. Der in dieser Arbeit vorgestellte Advanced TEMKIN-Reaktor ist eine konsequente Weiterentwicklung des von Temkin et al. ^[116] 1969 vorgeschlagenen Reaktorsystems zur Testung von unzerkleinerten Schalenkatalysatoren im Labormaßstab. Der Advanced TEMKIN-Reaktor wurde an die Anforderungen der Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen an zylindrischen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren angepasst sowie durch ein Mehrportventil zum Zapfstellenreaktor erweitert. Validierungsmessungen unter Verwendung von industriellen Schalenkatalysatoren ergaben eine exzellente Differenzierbarkeit und Reproduzierbarkeit. Mit der bestehenden Analytik kann hier von einer maximalen Abweichung von 2.0 % für den Umsatz und 0.7 % für die Selektivitäten ausgegangen werden. Weiterhin kann der Einfluss von äußeren Transportvorgängen vernachlässigt werden, wie experimentell nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass bereits ab einer Katalysatormenge von etwa 1 g sinnvolle und reproduzierbare katalytische Experimente durchgeführt werden können. Im Vergleich zum im Labor betriebenen Festbettreaktor bedeutet dies eine enorme Kostenersparnis, da in diesem Fall mit einer Katalysatormenge von etwa 300 g gerechnet werden muss, um Wandeffekte und axiale Rückvermischung ausschließen zu können.

Um die komplexen Stoff- und Wärmetransportvorgänge im Advanced TEMKIN-Reaktor genauer zu untersuchen, wurde der Reaktor unter Zuhilfenahme der Selektivhydrierung von Acetylen mathematisch in einer Finite-Elemente-Simulation abgebildet. Die erfolgreiche Validierung der verwendeten Modelle erfolgte über Verweilzeitmessungen sowie katalytische Experimente unter Beachtung aktuellster kinetischer und mechanistischer Ansätze. Der Advanced TEMKIN-Reaktor zeichnet sich durch sein definiertes Strömungsbild und seine sehr gute Wärmeabfuhr aus, womit sich die experimentell gefundenen Merkmale auch in der theoretischen Betrachtung wiederfinden. Klare Unterschiede konnten im Vergleich zwischen der originalen Bauform von Temkin et al. ^[116] und dem hier verwendeten Reaktordesign in Bezug auf den äußeren und inneren Stofftransport festgestellt werden. Hierbei zeigen sich eindeutige Einflüsse auf die bestimmten Selektivitäten, durch eine schlechtere Umströmung der Katalysatorpellets und einer Ausbildung von nicht zu vernachlässigen Totzonen in der originalen Bauform des TEMKIN-Reaktors.

Wie die experimentellen sowie theoretischen Betrachtungen in dieser Arbeit zum Advanced TEMKIN-Reaktor zeigen, sind mit diesem einfachen und robusten Reaktordesign alle Voraussetzungen für eine schnelle, kostengünstige und präzise Untersuchung der unbeeinflussten Katalysatorperformance von industriellen Schalenkatalysatoren gegeben, eine Überlagerung durch reaktorseitige Einflüsse ist hierbei zu vernachlässigen.

Entsprechend ergeben sich neben dem einfachen Katalysatorscreening weitere Anwendungsgebiete für den Advanced TEMKIN-Reaktor, wie z. Bsp. in der Bestimmung kinetischer Daten und der Untersuchung des Desaktivierungsverhalten von industriellen Schalenkatalysatoren. Die definierte Struktur des Reaktors verbunden mit der Zapfstellenkonfiguration und die exakte Position eines jeden Katalysatorpellets ermöglicht für die Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren eine Untersuchung der Katalysatordesaktivierung in den einzelnen Abschnitten des Reaktors. Die Desaktivierung beginnt im ersten Abschnitt und schreitet entsprechend bis zum Ende des Reaktors voran. Eine eindeutige Korrelation konnte hierbei zwischen Desaktivierung und abgeschiedener Menge an Grünölen und Verkokungen gefunden werden.

Jedoch war es nicht möglich, auf Basis der in der Literatur ausschließlich betrachteten Nebenprodukte Ethan und den C₄-Komponenten, durch einen einfachen Katalysatortest Aussagen zur Grünölbildung und damit zum Langzeitverhalten der Katalysatoren zu treffen. Die betrachteten industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren B und C weisen nahezu identische Selektivitäten im Standardtest auf, obwohl Katalysator B mengenmäßig deutlich mehr Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche bildet und in einem 100 h Langzeittest einen höheren Umsatzrückgang als Katalysator C zeigt. Durch eine Erweiterung des Nebenproduktspektrums durch die Hexene, Hexadiene und Benzol konnten signifikante Unterschiede zwischen diesen beiden Katalysatoren festgestellt werden. Die C₆-Selektivität kann als eindeutiger Indikator für die Langzeitstabilität der Katalysatoren verwendet werden und bieten damit eine einfache und schnelle Möglichkeit, um ausgehend von einem schnellen Katalysatorscreening relative Aussagen zur Grünölbildung und damit zum Desaktivierungsverhalten zu treffen.

Mit dem beschriebenen Advanced TEMKIN-Reaktor und der Erweiterung des Nebenproduktspektrums sind alle Grundlagen für eine katalysatorseitige Untersuchung der palladiumkatalysierten Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen geschaffen. Hierfür wurden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren präpariert, charakterisiert und getestet. Zunächst wurde der Einfluss des Reduktionsmittels untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Reduktion in flüssiger Phase mit Hydrazin deutlich

aktivere Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren präpariert werden konnten, als im Vergleich zur Reduktion in der Gasphase mit Wasserstoff. Die Charakterisierung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse ergab eine homogenere Verteilung der Metalle entlang des Katalysatorquerschnitts für den flüssigphasenreduzierten Katalysator. Über Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnten für den flüssigphasenreduzierten Katalysator ausschließlich bimetallische Partikel mit einer mittleren Kristallitgröße von 4.6 nm gefunden werden. Im Gegensatz dazu wurde für den gasphasenreduzierten Katalysator eine mittlere Kristallitgröße von 5.8 nm bestimmt, wobei bimetallische Partikel und reine Palladiumpartikel identifiziert wurden. Die Präparationsroutine über Flüssigphasenreduktion mit Hydrazin bietet eine sehr gute Alternative zur bewährten Gasphasenreduktion mit Wasserstoff. Entscheidend hierbei ist die Ausbildung von bimetallischen Partikeln mit einer sehr engen Kristallitgrößenverteilung und eine bessere Interaktion des Aktivmetalls Palladium mit dem Promotor Silber.

Auf Grundlage der Flüssigphasenreduktion wurden Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit einer konstanten Palladiumbeladung von 0.035 Ma.-% präpariert. Der Silberanteil wurde entsprechend variiert, um den Einfluss des Promotors Silber auf die palladiumkatalysierte Selektivhydrierung von Acetylen zu untersuchen. Mit steigendem Silberanteil bzw. sinkendem Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis konnte, wie zu erwarten, ein deutlicher Umsatzrückgang beobachtet werden. Hingegen wurde eine Steigerung der Ethylenselektivitäten vom silberfreien Pd₁₀₀/Al₂O₃-Schalenkatalysator bis zum Schalenkatalysator mit dem höchsten Silberanteil (Pd₅Ag₉₅/Al₂O₃) um 11 % beobachtet, welche auf eine reduzierte C₄ und C₆ Bildung zurückgeführt werden kann. Die Charakterisierung der Katalysatoren mit CO-Chemisorption und CO-DRIFTS belegte eine abnehmende Anzahl an effektiven Palladiumoberflächenatomen durch eine sukzessive Zugabe von Silber zu den Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren. Weiterhin konnte in diesem Zusammenhang eine Reduzierung von großen Palladiumensembles sowie eine Isolierung von Palladiumoberflächenatomen beobachtet werden. Die gesteigerte Turnover-frequency in Bezug auf Acetylen beim Übergang von hohen zu niedrigen Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen demonstriert, dass es sich bei den entscheidenden Reaktionszentren für die Acetylenumsetzung um kleine Palladiumensembles handelt. Des Weiteren impliziert diese Beobachtung, dass es sich bei der Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren um eine struktursensitive Reaktion handelt, was mit einem Wechsel der Adsorptionsspezies von Acetylen begründet werden kann. Langzeittests über 100 h belegen die bereits getroffenen Aussagen, dass die Selektivität

zu den C₆-Komponenten einen fundamentalen Indikator für die Langzeitstabilität dieser Katalysatoren darstellt.

Die beschriebenen Ergebnisse basieren jeweils auf eigens präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit einer Schichtdicke von rund 300 µm bis 350 µm. Wie die Finite-Elemente-Simulationen allerdings zeigten, sind die zu erwartenden Umsätze und Selektivitäten, bedingt durch Transportvorgänge in den Poren des Katalysators, stark von der Eindringtiefe des Aktivmetalls abhängig. Über eine einfache Variation des verwendeten Volumens bei der Imprägnierung der Trägerpellets konnte die Schalendicke eingestellt werden. Mit steigender Schalendicke konnten sinkende Umsätze und Ethylenselektivitäten beobachtet werden, was die Erkenntnisse aus der Simulation widerspiegelt. Begründet liegt diese Beobachtung in einer verstärkten Folgehydrierung von Ethylen zu Ethan.

Die vorliegende Arbeit zeigt das Potential und die Anwendungsmöglichkeiten des Advanced TEMKIN-Reaktors in der Testung und Optimierung von industriellen Schalenkatalysatoren auf, was am Beispiel der Selektivhydrierung von Acetylen betrachtet wurde. Hervorzuheben sind seine exzellenten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften und die damit verbundene Reproduzierbarkeit sowie Differenzierbarkeit bei bereits geringsten Katalysatormengen. Neben den reaktionstechnischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden ebenfalls katalysatorseitige Betrachtungen durchgeführt. Es wurden weiterführende Erkenntnisse geliefert, um das Verständnis für die Natur der Aktivzentren bei der selektiven Hydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren unter industriell relevanten Bedingungen zu erhöhen. Aufbauende Untersuchungen zur Desaktivierungskinetik auf Basis der hier berichteten Untersuchungen sind nötig ein tieferes Verständnis für dieses unerwünschte Verhalten der palladiumhaltigen Schalenkatalysatoren zu bekommen. Hierzu bietet sich ebenfalls das vorgestellte Reaktorkonzept des Advanced TEMKIN-Reaktors an.

7. Verzeichnisse

7.1. Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissermel, H.-J. Arpe, in *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 59-89.
- [2] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [3] A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 201-213.
- [4] W. R. True, *Oil Gas J.* **2013**, *111*, 90-94.
- [5] H. Zimmermann, R. Walzl, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [6] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [7] J. M. Lee, J. Palgunadi, J. H. Kim, S. Jung, Y.-s. Choi, M. Cheong, H. S. Kim, *PCCP* **2010**, *12*, 1812-1816.
- [8] T. Herrmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2014**.
- [9] T. Herrmann, L. Rößmann, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12310-12312.
- [10] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 91-144.
- [11] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 379-469.
- [12] A. Pachulski, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [13] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1537-1546.
- [14] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 133-142.
- [15] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470-476.
- [16] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1950**, *23*, 184-186.
- [17] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1950**, *23*, 180-184.
- [18] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1950**, *23*, 64-66.
- [19] H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.* **1987**, *185*, 319-342.
- [20] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2006**, *242*, 1-15.
- [21] N. Mostoufi, A. Ghoorchian, R. Sotudeh-Gharebagh, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2005**, *3*, 1-18.
- [22] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez, *Appl. Catal., A* **2001**, *217*, 143-156.
- [23] H. Molero, D. Stacchiola, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 145-149.
- [24] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164-1172.

-
- [25] A. N. R. Bos, Dissertation, University Twente **1992**.
- [26] A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.* **1993**, *32*, 1-7.
- [27] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 185-221.
- [28] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3107-3115.
- [29] L. L. Jewell, B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **2006**, *310*, 1-15.
- [30] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15140-15147.
- [31] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2293-2299.
- [32] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9299-9302.
- [33] D. Teschner, E. Vass, M. Hävecker, S. Zafeirotos, P. Schnörch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, A. S. Canning, J. J. Gamman, S. D. Jackson, J. McGregor, L. F. Gladden, *J. Catal.* **2006**, *242*, 26-37.
- [34] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86-89.
- [35] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal., A* **2000**, *197*, 221-228.
- [36] J. Margitfalvi, L. Gucci, A. H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *15*, 475-479.
- [37] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 1900-1911.
- [38] H. R. Adúriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C. E. Gigola, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, 227-239.
- [39] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12449-12466.
- [40] S. Leviness, V. Nair, A. H. Weiss, Z. Schay, L. Gucci, *J. Mol. Catal.* **1984**, *25*, 131-140.
- [41] A. Sárkány, L. Gucci, A. H. Weiss, *Appl. Catal.* **1984**, *10*, 369-388.
- [42] W. McGown, C. Kemball, D. Whan, M. Scurell, *J. Chem. Soc. Faraday 1* **1977**, *73*, 632-647.
- [43] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 657-664.
- [44] A. Borodziński, A. Gołębowski, *Langmuir* **1997**, *13*, 883-887.
- [45] A. Borodziński, A. Cybulski, *Appl. Catal., A* **2000**, *198*, 51-66.
- [46] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon, *Catal. Today* **2007**, *123*, 151-157.
- [47] H. Molero, B. F. Bartlett, W. T. Tysoe, *J. Catal.* **1999**, *181*, 49-56.
- [48] S. C. LeViness, Dissertation, Rice University **1989**.
- [49] J. P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Leger, *Hydrocarbon Process.* **1985**, *64*, 51-59.
- [50] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J. Catal.* **1998**, *178*, 49-57.

-
- [51] M. Kaltchev, D. Stacchiola, H. Molero, G. Wu, A. Blumenfeld, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 11-14.
- [52] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal., A* **2009**, *360*, 38-42.
- [53] S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, *158*, 267-278.
- [54] G. Webb, *Catal. Today* **1990**, *7*, 139-155.
- [55] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9439-9442.
- [56] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 275-286.
- [57] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schauermaier, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9430-9434.
- [58] P. Sabatier, *Noble Lecture*, Elsevier Publishing Company, **1966**.
- [59] V. N. Morris, L. H. Ryerson, *J. Phys. Chem.* **1926**, *31*, 1332-1337.
- [60] G. M. Hebbard, W. Hunt, *US Patent 2359759* **1944**.
- [61] A. W. Barry, *US Patent 2511453* **1950**.
- [62] W. K. Lam, L. Lloyd, *Oil Gas J.* **1972**, *3*, 66-72.
- [63] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2007**, pp. 351-471.
- [64] C. E. Gigola, H. R. Aduriz, P. Bodnariuk, *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 133-144.
- [65] A. Sárkány, A. H. Weiss, L. Gucci, *J. Catal.* **1986**, *98*, 550-553.
- [66] E. W. Shin, J. H. Kang, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *Appl. Catal., A* **2002**, *223*, 161-172.
- [67] E. W. Shin, C. H. Choi, K. S. Chang, Y. H. Na, S. H. Moon, *Catal. Today* **1998**, *44*, 137-143.
- [68] X.-Y. Ma, Y.-Y. Chai, D. G. Evans, D.-Q. Li, J.-T. Feng, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8693-8701.
- [69] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *J. Catal.* **2002**, *208*, 310-320.
- [70] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170-175.
- [71] P. Kast, M. Kuhn, M. Friedrich, R. Farra, M. Behrens, P. Claus, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **submitted**.
- [72] R. A. van Santen, *Surf. Sci.* **1991**, *251-252*, 6-11.
- [73] D. C. Huang, K. H. Chang, W. F. Pong, P. K. Tseng, K. J. Hung, W. F. Huang, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 155-159.
- [74] P. Praserttham, B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, S. Phatanasri, M. Pramothana, *Appl. Catal., A* **2002**, *230*, 41-51.

-
- [75] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2008**, 320, 1320-1322.
- [76] O. M. Løvvik, *Surf. Sci.* **2005**, 583, 100-106.
- [77] O. M. Løvvik, S. M. Opalka, *Surf. Sci.* **2008**, 602, 2840-2844.
- [78] Y. Zhang, W. Diao, C. T. Williams, J. R. Monnier, *Appl. Catal., A* **2014**, 469, 419-426.
- [79] D. Mei, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2009**, 268, 181-195.
- [80] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2011**, 400, 14-24.
- [81] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2012**, 445-446, 107-120.
- [82] A. Sárkány, O. Geszti, G. Sáfrán, *Appl. Catal., A* **2008**, 350, 157-163.
- [83] A. Sárkány, A. Horváth, A. Beck, *Appl. Catal., A* **2002**, 229, 117-125.
- [84] H. Imamura, K. Igawa, Y. Kasuga, Y. Sakata, S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2119-2124.
- [85] J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, 258, 210-218.
- [86] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, 258, 219-227.
- [87] A. Ota, M. Armbrüster, M. Behrens, D. Rosenthal, M. Friedrich, I. Kasatkin, F. Girgsdies, W. Zhang, R. Wagner, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 115, 1368-1374.
- [88] J. Prinz, C. A. Pignedoli, Q. S. Stöckl, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, R. Widmer, D. Passerone, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11792-11798.
- [89] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 420-427.
- [90] C. S. Spanjers, J. T. Held, M. J. Jones, D. D. Stanley, R. S. Sim, M. J. Janik, R. M. Rioux, *J. Catal.* **2014**, 316, 164-173.
- [91] B. Yang, R. Burch, C. Hardacre, G. Headdock, P. Hu, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1027-1032.
- [92] S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, *Catal. Today* **2009**, 147, Supplement, S336-S341.
- [93] S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, A. Y. Vasil'kov, V. L. Podshibikhin, *Kinet. Catal.* **2010**, 51, 375-379.
- [94] S. A. Nikolaev, D. A. Pichugina, D. F. Mukhamedzyanova, *Gold Bull.* **2012**, 45, 221-231.
- [95] R. Hou, X. Lan, T. Wang, *Catal. Today* **2015**, 251, 47-52.
- [96] E. F. Gallei, M. Hesse, E. Schwab, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [97] A. V. Neimark, L. I. Kheifets, V. B. Fenelonov, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, 20, 439-450.

-
- [98] J. F. Roth, T. E. Reichard, *J. Res. Inst. Catal.* **1972**, *20*, 85-94.
- [99] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4473-4487.
- [100] M. Nakamura, Y. Fujiware, F. Yasui, *Patent DE 2528363 A1* **1975**.
- [101] E. R. Becker, J. Wei, *J. Catal.* **1977**, *46*, 365-371.
- [102] W. E. I. James, B. E. Robert, *143* in *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **1975**, pp. 116-132.
- [103] S. Minhas, J. J. Carberry, *J. Catal.* **1969**, *14*, 270-272.
- [104] T. G. Smith, J. J. Carberry, *Can. J. Chem. Eng.* **1975**, *53*, 347-349.
- [105] C. Horvath, J.-M. Engasser, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1973**, *12*, 229-235.
- [106] T. Haas, J. Gaube, *Chem. Eng. Technol.* **1989**, *12*, 45-53.
- [107] F. Pinna, *Catal. Today* **1998**, *41*, 129-137.
- [108] R. W. Maatman, C. D. Prater, *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 253-257.
- [109] J. Cervello, E. Hermana, J. F. Jiménez, F. Melo, *Volume 1* in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: P. J. B. Delmon, G. Poncelet), Elsevier, **1976**, pp. 251-263.
- [110] M. S. Heise, J. A. Schwarz, *Volume 31* in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: P. G. P. A. J. B. Delmon, G. Poncelet), Elsevier, **1987**, pp. 1-13.
- [111] A. Kyriopoulos, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2009**.
- [112] T. C. Bissot, *US Patent 4 048 096* **1977**.
- [113] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [114] J. Hagen, *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*, Wiley, **2012**.
- [115] C. E. Schwartz, J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 1209-1218.
- [116] M. I. Temkin, N. V. Kulkova, *Kinet. Katal.* **1969**, *10*, 461-463.
- [117] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1365-1376.
- [118] P. Kripylo, K. P. Wendtland, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Industrie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, **1993**.
- [119] G. Eigenberger, W. Ruppel, *Catalytic Fixed-Bed Reactors* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [120] L. K. Doraiswamy, D. G. Tajbl, *Catal. Rev.* **1974**, *10*, 177-219.
- [121] D. Vortmeyer, R. P. Winter, *Chem. Ing. Tech.* **1983**, *55*, 312-313.
- [122] N. Arvindan, H. S. Bergh, V. Sokolovskii, V. Wong, *US Patent 2006/0148089 A1* **2006**.
- [123] D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *94*, 594-604.
- [124] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 1925-1932.
- [125] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 61-67.

-
- [126] A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Claus, M. Lucas, G. Arasteh, *DE Gebrauchsmuster 20 2009 003 014 U1* **2009**.
- [127] G. Mestl, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **2012**, 15, 114-122.
- [128] T. Schulz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2015**.
- [129] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* **1999**, 52, 165-181.
- [130] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, West Sussex, **1998**.
- [131] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 3-16.
- [132] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [133] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 17-60.
- [134] H. G. Vogel, *Lehrbuch der Chemischen Technologie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [135] M. Boudart, 20 in *Advances in catalysis and related subjects* (Eds.: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, New York, **1969**, pp. 153-167.
- [136] P. G. Menon, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, 207-220.
- [137] A. Sárkány, A. H. Weiss, T. Szilágyi, P. Sándor, L. Guzzi, *Appl. Catal.* **1984**, 12, 373-379.
- [138] J. Osswald, Dissertation, Technische Universität Berlin **2006**.
- [139] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauss, H. Vogel, R. Suettinger, H. Hibst, *DE Patent 19 910 291* **2000**.
- [140] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsenmagazin* **2008**, 1, 10-23.
- [141] H. Hofmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2014**.
- [142] A. Guyer, B. Böhlen, A. Guyer, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 2103-2110.
- [143] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [144] D. Götz, Masterthesis, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [145] U. Onken, K. Fischer, J. Rarey, M. Kleiber, *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2008**.
- [146] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. Connell, *The properties of gases and liquids*, 5. ed., McGraw-Hill, Boston {[u.a.], **2001**}.
- [147] D. Reichenberg, *The Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures*, National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards, **1974**.
- [148] D. Reichenberg, *NASA STI/Recon Technical Report N* **1977**, 77, 31458.
- [149] D. Reichenberg, in *Symposium Transport Properties, National Engineering Laboratory, East Kilbride, Glasgow, Scotland*, **1979**.
- [150] E. A. Mason, S. C. Saxena, *Phys. Fluids* **1958**, 1, 361-369.

-
- [151] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, *VDI Heat Atlas*, Springer, **2010**.
- [152] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics, 87th edn, 2006–2007*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [153] M. Boudart, D. E. Mears, M. A. Vannice, *Ind. Chim. Belge* **1967**, 32, 281-284.
- [154] D. E. Mears, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1971**, 10, 541-547.
- [155] D. Y. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**.
- [156] D. E. Mears, *J. Catal.* **1971**, 20, 127-131.
- [157] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, in *Lehrbuch der Technischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [158] A. Borodziński, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 169-175.
- [159] A. Borodziński, *Catal. Lett.* **1999**, 63, 35-42.
- [160] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Commun.* **2015**, 72, 170-173.
- [161] A. S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, 74, 195-205.
- [162] H. Bremer, K. H. Steinberg, K. D. Wendlandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 130-138.
- [163] B. Yang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, P. Hughes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 118, 1560-1567.
- [164] C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre, J. R. Lomas, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2189-2194.
- [165] W. T. Tysoe, G. L. Nyberg, R. M. Lambert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 623-625.
- [166] G. Pacchioni, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1994**, 304, 208-222.
- [167] I. J. van Rooyen, T. M. Lillo, Y. Q. Wu, *J. Nucl. Mater.* **2014**, 446, 178-186.
- [168] R. N. Lamb, B. Ngamsom, D. L. Trimm, B. Gong, P. L. Silveston, P. Praserttham, *Appl. Catal., A* **2004**, 268, 43-50.
- [169] H. Zea, K. Lester, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, *Appl. Catal., A* **2005**, 282, 237-245.
- [170] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Volume 47 in Adv. Catal.*, Academic Press, **2002**, pp. 307-511.
- [171] D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 741-749.
- [172] K. I. Choi, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1991**, 127, 465-488.
- [173] A. Palazov, C. C. Chang, R. J. Kokes, *J. Catal.* **1975**, 36, 338-350.

-
- [174] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* **2001**, *70*, 139-154.
- [175] O. Terekhina, E. Roduner, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6973-6979.
- [176] A. A. Lamberov, S. R. Egorova, I. R. Il'yasov, K. K. Gil'manov, S. V. Trifonov, V. M. Shatilov, A. S. Ziyatdinov, *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 136-142.
- [177] M. R. A. Blomberg, C. B. Lebrilla, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 522-528.
- [178] A. Crossley, D. A. King, *Surf. Sci.* **1980**, *95*, 131-155.
- [179] F. J. C. M. Toolenaar, F. Stoop, V. Ponec, *J. Catal.* **1983**, *82*, 1-12.
- [180] V. Ponec, G. C. Bond, *95* in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: B. Delmon, J. T. Yates), Elsevier, Amsterdam, **1995**, pp. 393-435.
- [181] M. A. Vannice, S. Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2543-2546.
- [182] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6683-6691.
- [183] H. Lieske, J. Voelter, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1841-1842.
- [184] K. Kim, M. Kim, Y. Kim, K. Song, E. Park, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 603-611.
- [185] M. Taylor, E. N. Ndifor, T. Garcia, B. Solsona, A. F. Carley, S. H. Taylor, *Appl. Catal., A* **2008**, *350*, 63-70.
- [186] T. C. Chang, J. J. Chen, C. T. Yeh, *J. Catal.* **1985**, *96*, 51-57.
- [187] V. H. Sandoval, C. E. Gigola, *Appl. Catal., A* **1996**, *148*, 81-96.
- [188] J. Sá, G. D. Arteaga, R. A. Daley, J. Bernardi, J. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17090-17095.
- [189] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, *162*, 365-367.
- [190] P. Claus, *Instrumentell-analytisches Praktikum*, Techn. Ber., TH Merseburg, **1987**.
- [191] I. Halasz, W. Schneider, *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 978-982.
- [192] W. Gottwald, *Gaschromatographie für Anwender*, WILEY-VCH, Weinheim, **1995**.
- [193] M. Kállai, V. Máté, J. Balla, *Chromatographia* **2003**, *57*, 639-644.
- [194] A. J. Andreatch, R. Feinland, *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 1021-1024.
- [195] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, in *3rd Int. Gaschromatographie Symp.* **1961**, Academic Press, New York, **1962**, p. 231.
- [196] L. Szepeszy, *Gas Chromatography, Vol. 1*, ILIFFE BOOKS LTD, London, **1970**.
- [197] E. Leibnitz, H. G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie, Vol. 3*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, **1984**.
- [198] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, **1986**.
- [199] K. Lucas, M. Luckas, in *VDI Wärmeatlas, 9. Auflage*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, **2002**.
- [200] E. N. Fuller, K. Ensley, J. C. Giddings, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3679-3685.

-
- [201] P. W. Atkins, J. De Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie: 4. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2006**.

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Verwendung des Ethylens. ^[2]	3
Abbildung 2.2:	Verfahrensfließbild eines Naphtha Steamcrackers. ^[3]	4
Abbildung 2.3:	Aufarbeitung des Rohgases aus dem Naphtha Steamcracker. ^[3]	4
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerks der Selektivhydrierung von Acetylen. ^[8-9]	6
Abbildung 2.5:	Fließbilder der großtechnischen Selektivhydrierung von Acetylen unter tail-end Bedingungen unter Verwendung eines Mehrschichtreaktors. ^[12]	7
Abbildung 2.6:	Adsorptionsformen von Acetylen an Palladium. ^[26]	9
Abbildung 2.7:	Mechanismus der Selektivhydrierung von Acetylen nach Bond et al. ^[13]	9
Abbildung 2.8:	Mechanismus der Selektivhydrierung von Acetylen nach Margitfalvi et al. ^[36]	11
Abbildung 2.9:	Reaktionsmechanismus nach Borodzinski et al. ^[45]	12
Abbildung 2.10:	Mechanismus der 1,3-Butadienbildung nach Borodzinski et al. ^[11]	13
Abbildung 2.11:	Schematische Darstellung des Einflusses von subsurface Kohlenstoff auf die Selektivhydrierung von Alkinen: blau PdC und orange PdH. ^[34]	14
Abbildung 2.12:	Über DFT-Rechnungen bestimmte Adsorptionsenergien von Acetylen und Ethylen an einer Pd(111)- und Pd-Ag(111)- Oberfläche. ^[75]	17
Abbildung 2.13:	(A) Adsorptionswärmen einer Methylgruppe an der Oberfläche verschiedener palladiumhaltiger und palladiumfreier Legierungen sowie (B) die entsprechenden Kosten der Metalle. ^[75]	20
Abbildung 2.14:	Schematische Darstellung der häufigsten Metallverteilungen (grau) entlang eines Trägermaterials (weiß): (a) durchgetränkter Katalysator, (b) Schalenkatalysator (egg-shell catalyst), (c) Egg-white-Katalysator und (d) Egg-yolk-Katalysator. ^[97, 99]	22
Abbildung 2.15:	Schematische Darstellung der Abläufe während der Katalysatorentwicklung. ^[113]	24
Abbildung 2.16:	Schematischer Querschnitt der zwei verschiedenen TEMKIN-Reaktoren inklusive zylindrische Katalysatorpellets (grau), Inertpellets (dunkelgrau) und der Reaktorkörper (hellgrau): (a) originaler TEMKIN-Reaktor von TEMKIN und Kul'kova ^[116] (b) der in dieser Arbeit entwickelte und verwendete Advanced TEMKIN-Reaktor ^[124-125]	26
Abbildung 2.17:	Schematische Darstellung der fünf wichtigsten Desaktivierungsmechanismen in der heterogenen Katalyse: selektive sowie unselektive Vergiftung, Sinterungsprozesse, mechanischer Abrieb, Leaching und Verstopfung der Poren durch Fouling. ^[131-132]	28
Abbildung 3.1:	Foto des Präparationsstandes, inklusive Beschriftung der einzelnen Komponenten.	31
Abbildung 3.2:	Schematischer Ablauf der Präparation von Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren.....	32
Abbildung 3.3:	Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[124-125])	36
Abbildung 3.4:	Beispielchromatogramm aus einem Standardversuch von Kat D ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) inklusive Zuordnung der Peaks aus der GC-MS Analyse des Abgases (siehe Abschnitt 3.3.5).....	39
Abbildung 3.5:	Bildaufnahme für die optische Bestimmung der Schalendicke, beispielhaft für FPR.....	45
Abbildung 3.6:	WLD- und MS-Spektren der CO-Chemisorption an FPR bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$	46
Abbildung 3.7:	Ansicht auf die DRIFTS-Zelle (links) und Probenhalter mit der Referenz KBr (R) und der über einen Einbau und Feder fixierten Probe (P) (rechts).....	47
Abbildung 3.8:	Schematischer Aufbau der DRIFTS-Zelle; Position des Probenhalters im Strahlengang (oben links), Querschnitt durch den Probenhalter mit dem Strömungsweg des Gases durch die Probe und Referenz sowie der Streuung des IR-Strahls (oben rechts), Prinzip der Streuung des IR-Strahls an der Probe (unten links), Messzelle nach Drochner et al. ^[139-140] bestehend aus der gekühlten Haube mit optischen ZnSe-Fenstern, dem unteren	

	Teil mit Gaszu- und -ableitung sowie dem beheizbaren Probenstempel, auf dem der Probensteller aufgebracht ist (unten rechts). ^[141]	48
Abbildung 3.9:	Schematische Darstellung zur Bestimmung von Adsorbatspektren auf der Katalysatoroberfläche mit der DRIFTS-Messzelle nach Drochner et al. ^[139-140] aus den Beiträgen zur spektralen Informationen der aufgenommenen Spektren. ^[141]	49
Abbildung 3.10:	Schematischer Aufbau der Pulsexperimente, Stellung des 6-Portventils während der Pulsinjektion, die Wärmekapazität wird entweder vor oder nach dem Reaktor gemessen (veröffentlicht unter ^[123]).	53
Abbildung 4.1:	Dreidimensionalen spiegelsymmetrischen oder zweidimensionalen axialsymmetrischen Geometrie des originalen TEMKIN-Reaktors (a + c) und des Advanced TEMKIN-Reaktors (b + d) ohne dem Reaktorkörper. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren hierbei die verschiedenen Domänen: freies Fluid (cyan), katalytisch aktive Domäne (rot) und das inerte poröse Trägermaterial (weiß). Die Pellethalter sind jeweils in grau dargestellt.	61
Abbildung 4.2:	Exemplarische Darstellung der zweidimensionalen Geometrie mit Detailansichten des Gitters. ^[144]	62
Abbildung 4.3:	Exemplarische Darstellung der dreidimensionalen Geometrie mit Detailansichten des Gitters. ^[144]	62
Abbildung 5.1:	Aufbau des verwendeten Advanced-TEMKIN Reaktors. (veröffentlicht unter ^[124-125]) ...	64
Abbildung 5.2:	a) Schematischer Querschnitt des Aufbaus eines Reaktormoduls mit Reaktorhülse, Köpfen, Thermoelementen und den gefüllten Halbzylindern und b) des kompletten Reaktorblocks samt vier Modulen und Heizblock. (veröffentlicht unter ^[124-125])	65
Abbildung 5.3:	Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors. (veröffentlicht unter ^[124-125])	66
Abbildung 5.4:	Umsatz von Acetylen $X_{Acetylen}$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} aus den Untersuchungen von industriellen Schalenkatalysatoren, jeweils doppelt bestimmt ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[124-125])	67
Abbildung 5.5:	Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus der Variation der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} jeweils doppelt bestimmt ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$). (veröffentlicht unter ^[124-125])	68
Abbildung 5.6:	Selektivitäten der beobachteten Nebenprodukte Ethan sowie der einzelnen C_4 -Komponenten für die drei untersuchten Pd/Al_2O_3 - und $Pd-Ag/Al_2O_3$ -Schalenkatalysatoren ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$)	69
Abbildung 5.7:	Überprüfung auf äußere Transportphänomene im Advanced TEMKIN-Reaktor für die Selektivhydrierung von Acetylen mit Katalysator C ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$).	70
Abbildung 5.8:	a) Vergleich des Umsatzverhaltens von Katalysator C als intakter Schalenkatalysator untersucht im Advanced TEMKIN-Reaktor und als 200 μm bis 500 μm Pulver im Rohrreaktor und das daraus folgende Selektivitäts-Umsatz-Verhalten b) ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$).	71
Abbildung 5.9:	Gemessene (Punkte) und vorhergesagte Signalform (Linien) aus Pulsexperimenten ($V_{Träger} = 176\text{ Nml min}^{-1}$) im Advanced TEMKIN-Reaktor gefüllt mit unporösen Aluminiumpellets (a) und porösen Al_2O_3 -Trägerpellets. Das gemessene Signal am Eingang des Reaktors diente als Eingangsrandbedingung der Stoffmengenkonzentration in der Simulation (veröffentlicht unter ^[144])	73
Abbildung 5.10:	Gemessene (Punkte) und vorhergesagte Signalform am Reaktorausgang unter Verwendung eines dreidimensionalen (gestrichelte blaue Linie) oder eines zweidimensionalen axialsymmetrischen (schwarze Linie) Modells des Advanced TEMKIN-Reaktors ($V_{Träger} = 176\text{ Nml min}^{-1}$, Raumtemperatur) (veröffentlicht unter ^[144])	74
Abbildung 5.11:	Vergleich von Umsatz an Acetylen und den Selektivitäten zwischen dem Experiment (Punkte) und der Modellierung (Linien) ohne Korrekturfaktoren für die Reaktionsgeschwindigkeiten (veröffentlicht unter ^[144]).	75
Abbildung 5.12:	Fehlerquadratsumme (FQS, blau: niedrig; rot: hoch) bei der Variation der Korrekturfaktoren f_{s1} und f_{s2} (veröffentlicht unter ^[144]).	76
Abbildung 5.13:	Vergleich von Umsatz an Acetylen und den Selektivitäten zwischen dem Experiment (Punkte) und der Modellierung (Linien) unter Verwendung der optimierten Korrekturfaktoren f_{sj} für die Reaktionsgeschwindigkeiten (veröffentlicht unter ^[144])	77

Abbildung 5.14:	Vergleich der Temperaturverteilung im originalen (a) und Advanced (b) TEMKIN-Reaktor, unter der Annahme einer Wärmeentwicklung von $2.75 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-3}$ jeweils in der katalytisch aktiven Schale. Die Temperaturverteilung wurde ohne (oberhalb) und mit (unterhalb) Pellethalter simuliert (veröffentlicht unter ^[144]).78
Abbildung 5.15:	(a) Simulierte Verweilzeitverteilung eines idealen Acetylenpulses im originalen (gestrichelte Linie) und Advanced (kompakte Linie) TEMKIN-Reaktor unter Reaktionsbedingungen mit und ohne Betrachtung der Diffusion in das poröse Medium. (b) Verweilzeitverteilung vorhergesagt über ein einfaches CSTR-Kaskadenmodell mit variierender Reaktoranzahl. Die Verweilzeit t wurde mit Hilfe der hydrodynamischen Verweilzeit τ normiert (veröffentlicht unter ^[144]).79
Abbildung 5.16:	Ortsaufgelöste Konzentration an Acetylen (a), Strömungsgeschwindigkeit (b) und differentielle Selektivität zu Ethan in der aktiven Schale (c) für einen Teilausschnitt im ersten Modul des originalen TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[144]).80
Abbildung 5.17:	Ortsaufgelöste Konzentration an Acetylen (a), Strömungsgeschwindigkeit (b) und differentielle Selektivität zu Ethan in der aktiven Schale (c) für einen Teilausschnitt im ersten Modul des Advanced TEMKIN-Reaktors (veröffentlicht unter ^[144]).81
Abbildung 5.18:	Vergleich der molaren Konzentrationsunterschiede relativ zur Konzentration an der Reaktorwand in einer Schnitlinie durch die Mitte des ersten katalytisch aktiven Pellets für den originalen (gestrichelte Linie) und dem Advanced (kompakte Linie) TEMKIN-Reaktor (veröffentlicht unter ^[144]).82
Abbildung 5.19:	(a) Relative Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten und (b) differenzielle Ethanselektivität entlang der katalytisch aktiven Schicht im Advanced TEMKIN-Reaktor (veröffentlicht unter ^[144]).83
Abbildung 5.20:	Änderungen der Acetylenumsätze der industriellen Katalysatoren B, C und D über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$, $GHSV=4000 \text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).86
Abbildung 5.21:	(a) Selektivitäten zu Ethylen und (b) Ethan der industriellen Katalysatoren B, C und D über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten Verweilzeit ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$, $GHSV=4000 \text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).87
Abbildung 5.22:	(a) Änderungen der Acetylenumsätze des Katalysators C nach den einzelnen Modulen über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten Verweilzeit ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$, $GHSV=4000 \text{ h}^{-1}$). (b) Massenzunahme des Katalysators C in den einzelnen Modulen nach 100 h TOS, bestimmt durch Auswiegen der Pellets vor und nach dem Versuch (veröffentlicht unter ^[124-125]).88
Abbildung 5.23:	(a) Änderungen der Acetylenumsätze des silberfreien Katalysators D nach den einzelnen Modulen über der Zeit, beginnend nach einer Einlaufphase von 10 h und einer Variation der modifizierten ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$, $GHSV=4000 \text{ h}^{-1}$). (b) Massenzunahme des silberfreien Katalysators D in den einzelnen Modulen nach 100 h TOS, bestimmt durch Auswiegen der Pellets vor und nach dem Versuch.90
Abbildung 5.24:	DTG-Signale für ein frisches Pellet sowie ein Pellet jeweils aus der Mitte jedes Moduls der Katalysatoren C (a) und D (b) nach 100 h TOS.91
Abbildung 5.25:	Porenvolumenverteilung und kumulatives Porenvolumen der frischen und gebrauchten Katalysatoren C (a) und D (b) aus Hg-Porosimetrieuntersuchungen.92
Abbildung 5.26:	DRIFTS-Messungen an den Katalysatoren C und D nach 100 h Langzeitversuch unter Verwendung von frischen Katalysatorpellets als Referenz: Vergleich der Pellets 44 der Katalysatoren C und D (a) und Vergleich von Pellet 2 und 44 von Katalysator D (b).94
Abbildung 5.27:	Selektivität der beobachteten C_6 -Komponenten und die improved Ethylenselektivität der drei untersuchten $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen ($T=45^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$, $GHSV=4000 \text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]). 98
Abbildung 5.28:	Erweiterte schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerks der Selektivhydrierung von Acetylen (veröffentlicht unter ^[160]). 100
Abbildung 5.29:	(a) Umsatz von Acetylen X_{Acetylen} über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} und (b) Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus den Untersuchungen von $\text{Pd-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schalenkatalysatoren reduziert in flüssiger (FPR) oder gasförmiger Phase (GPR) ($T=30^\circ\text{C}$, $p=10 \text{ bar}$). 102

Abbildung 5.30:	ESMA der der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren reduziert in flüssiger (FPR) oder gasförmiger Phase (GPR).....	103
Abbildung 5.31:	(a) Exemplarische TEM-Aufnahme und (b) Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des FPR Schalenkatalysators.	103
Abbildung 5.32:	(a) Exemplarische TEM-Aufnahme und (b) Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des GPR Schalenkatalysators.	104
Abbildung 5.33:	(a) exemplarische STEM-Aufnahme , (b) EELS und (c) EDX des flüssigphasenreduzierten Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators FPR.	105
Abbildung 5.34:	exemplarische STEM-Aufnahme des gasphasenreduzierten Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators GPR (a) relativ große Palladiumpartikel (eingekreist) und (b) kleine Pd-Ag-Partikel.	105
Abbildung 5.35:	ESMA der der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen.....	109
Abbildung 5.36:	DRIFT Spektren von (a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ , (b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃ , (c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃ , (d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ , (e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃ , (f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ , (g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃ und (h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ nach einer Stunde CO Beaufschlagung bei 45 °C. (veröffentlicht unter ^[182])	112
Abbildung 5.37:	TPR-Profile der Schalenkatalysatoren (2) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ , (4) Ag ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ und (1) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ kalzinisiert bei 500 °C und (3) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ kalzinisiert bei 400 °C. (veröffentlicht unter ^[182])	114
Abbildung 5.38:	Umsatz von Acetylen $X_{Acetylen}$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} aus den Untersuchungen von Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen: (a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ , (b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃ , (c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃ , (d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ , (e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃ , (f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ , (g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃ und (h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ (T = 30 °C, p = 10 bar). (veröffentlicht unter ^[182])	115
Abbildung 5.39:	Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus der Variation der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen: (a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ , (b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃ , (c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃ , (d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ , (e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃ , (f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ , (g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃ und (h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ (T = 30 °C, p = 10 bar). (veröffentlicht unter ^[182])	116
Abbildung 5.40:	(a) Selektivitäten zu Ethan, 1,3-Butadien und den C ₄ -Komponenten sowie (b) die Selektivitäten zu den C ₆ -Komponenten und die Massenzunahme, bestimmt durch Auswiegen der Katalysatorpellets vor und nach dem Versuch, jeweils als Funktion der Palladium Atomprozente der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen (T = 30 °C, p = 10 bar, GHSV = 4000 h ⁻¹). (veröffentlicht unter ^[182])	117
Abbildung 5.41:	(a) Umsätze an Acetylen und (b) Selektivitäten zu Ethylen während eines Langzeittests über 100 h des silberfreien Schalenkatalysators Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ (T = 27 °C) und von Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ (T = 45 °C), (p = 10 bar, GHSV = 4000 h ⁻¹). (veröffentlicht unter ^[182]).....	118
Abbildung 5.42:	Turnover-frequency (TOF) der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen (T = 30 °C, p = 10 bar, GHSV = 16000 h ⁻¹). (veröffentlicht unter ^[182])	120
Abbildung 5.43:	(a) Umsatz an Acetylen, (b) Selektivität zu Ethylen und (c) Selektivität zu Ethan in Abhängigkeit von der Schalendicke, jeweils modelliert mit dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Zusammenhängen.	122
Abbildung 5.44:	ESMA der der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierender Schichtdicke.	124
Abbildung 5.45:	(a) Umsatz von Acetylen $X_{Acetylen}$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} und (b) Selektivitäts-Umsatz-Verhalten aus den Untersuchungen von Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken (T = 30 °C, p = 10 bar).	125
Abbildung 5.46:	(a) Selektivitäten zu Ethan, 1,3-Butadien und den C ₄ -Komponenten sowie (b) die Selektivitäten zu den C ₆ -Komponenten und die Massenzunahme, bestimmt durch Auswiegen der Katalysatorpellets vor und nach dem Versuch, jeweils aufgetragen über die Schichtdicke (T = 30 °C, p = 10 bar, GHSV = 4000 h ⁻¹).....	125

Abbildung 8.1:	Bestimmte Umsätze im leeren und im mit Träger gefüllten Reaktor, bei verschiedenen Temperaturen ($p=10$ bar, $GHSV=4000$ h ⁻¹).	155
Abbildung 8.2:	Temperatur-Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von Argon.....	158
Abbildung 8.3:	Temperatur-Abhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten eines Argon/Stickstoff-Gemisches.	162
Abbildung 8.4:	Temperaturabhängigkeit der Adiabatenexponenten von Argon und Ethylen.	164
Abbildung 8.5:	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid.....	166
Abbildung 8.6:	Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von 1-Hexen.	168
Abbildung 8.7:	Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von trans-2-Hexen.	168
Abbildung 8.8:	Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von cis-3-Hexen.	169
Abbildung 8.9:	Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von 2,4-Hexadien (Z,Z).....	169
Abbildung 8.10:	Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von Benzol.....	170
Abbildung 8.11:	XRD des verwendeten Trägermaterials α -Al ₂ O ₃ (oben) und das Referenzspektrum von α -Al ₂ O ₃ (unten).	171
Abbildung 8.12:	Porenvolumenverteilung und kumulatives Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials aus Hg-Porosimetrieuntersuchungen.	171
Abbildung 8.13:	Beispiel einer gefitteten und entfalteten Peakform aus der CO-DRIFTS, durchgeführt über die Gauss-Lorentz-Beziehung.....	172
Abbildung 8.14:	Beispiel einer gefitteten und entfalteten Peakform aus den DRIFTS Untersuchungen von deaktivierten Katalysatoren, durchgeführt über die Gauss-Lorentz-Beziehung.	172
Abbildung 8.15:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	173
Abbildung 8.16:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.....	173
Abbildung 8.17:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	173
Abbildung 8.18:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	174
Abbildung 8.19:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	174
Abbildung 8.20:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	174
Abbildung 8.21:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.	175
Abbildung 8.22:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysators.....	175
Abbildung 8.23:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 205 μ m.	175
Abbildung 8.24:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 319 μ m.	176
Abbildung 8.25:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 948 μ m.	176
Abbildung 8.26:	Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des durchgetränkten Schalenkatalysators.	176

7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Kenndaten der verwendeten industriellen Schalenkatalysatoren nach Pachulski et al. ^[12, 80] 19
Tabelle 3.1:	Präparationsparameter der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren aus Abschnitt 5.5.1.33
Tabelle 3.2:	Präparationsparameter der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnis aus Abschnitt 5.5.2.34
Tabelle 3.3:	Präparationsparameter der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken aus Abschnitt 5.5.3.34
Tabelle 3.4:	Bestandteile und jeweilige Volumenanteile des acetylenhaltigen Prüfgasgemisches, tail-end Bedingungen nachempfunden.36
Tabelle 3.5:	Verwendetes Temperaturprogramm und verwendete Flussrampe für eine effektive Trennung der organischen Komponenten mittels GC.....38
Tabelle 4.1:	Konfiguration der physikalischen Module in COMSOL Multiphysics® für die einzelnen Domänen. ^[144]54
Tabelle 4.2:	Kenndaten des für die Modellierung verwendeten Katalysators C nach Pachulski et al. ^[12, 80]57
Tabelle 4.3:	Zusammenfassung der für die Modellierung betrachteten Reaktionen an den jeweiligen Aktivzentren und die dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetze von Pachulski et al. ^[12, 81]59
Tabelle 4.4:	Parameter des kinetischen Modells 55 für die Selektivhydrierung von Acetylen aus der kinetischen Modellierung unter Verwendung von PFR Experimenten. ^[12, 81]60
Tabelle 5.1:	Reaktionstechnische Ergebnisse der drei untersuchten Pd/Al ₂ O ₃ - und Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen aus Abschnitt 5.2.1 ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$) (veröffentlicht unter ^[160]).96
Tabelle 5.2:	Metallbeladungen und Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisse der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren..... 107
Tabelle 5.3:	Ergebnisse der CO-Chemisorption, CO-DRIFTS sowie die berechnete effektive Anzahl an Palladiumoberflächenatomen und Kristallitgrößen der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen. 112
Tabelle 5.4:	Präparierte Schalenkatalysatoren mit variierenden Schalendicken, dem verwendeten Porenvolumen für die Imprägnierung sowie der sich daraus theoretischen Schalendicke und mittlere Kristallitgrößen. 123
Tabelle 8.1:	Bestandteile und jeweilige Volumenanteile des verwendeten Prüfgasgemisches zur Kalibrierung der Nebenprodukte Ethan und den C ₄ -Komponenten..... 151
Tabelle 8.2:	Effektive Kohlenstoffzahl (ECN) in Abhängigkeit vom Atom und der Bindungsart. ^[195-196] 153
Tabelle 8.3:	Vergleich der auf der ECN-Methode theoretisch berechneten und experimentell bestimmten stoffmengenspezifischen Korrekturen von Acetylen, Ethan, den C ₄ - und C ₆ -Komponenten bezogen auf den internen Standard Propan. 154
Tabelle 8.4:	Molare Masse und kritische Größen verschiedener Gase. ^[151] 156
Tabelle 8.5:	Koeffizienten für die Berechnung der dynamischen Viskosität verschiedener Gase nach Gleichung (8.6). ^[151] 158
Tabelle 8.6:	Gruppenbeitragswerte zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Methode von Fuller et al in Gleichung (8.17). ^[151, 200] 161
Tabelle 8.7:	Koeffizienten für die Berechnung der Wärmekapazität verschiedener Gase nach Gleichung (8.19). ^[151] 163
Tabelle 8.8:	Parameter der Kurvenanpassung des Adiabatenexponenten von Argon nach Gleichung (8.20). 164
Tabelle 8.9:	Parameter der Kurvenanpassung des Adiabatenexponenten von Ethylen. 164

Tabelle 8.10:	Parameter der Kurvenanpassung des Wärmekapazität von Aluminiumoxid nach Gleichung (8.21).	165
Tabelle 8.11:	Reaktionstechnische Ergebnisse der industriellen Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren aus den Validierungsmessungen ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	177
Tabelle 8.12:	Reaktionstechnische Ergebnisse des industriellen Katalysators C aus der Untersuchung auf Stoff- und Wärmetransportlimitierung ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	178
Tabelle 8.13:	Reaktionstechnische Ergebnisse des industriellen Katalysators C in Form eines Pellets und als 200 – 500 µm Siebfraktion ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	179
Tabelle 8.14:	Selektivität der beobachteten C ₆ -Komponenten und die improved Ethylenselektivität der drei untersuchten Pd/Al ₂ O ₃ - und Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 4000\text{ h}^{-1}$).	179
Tabelle 8.15:	Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren aus der Untersuchung des Reduktionsmitteleinflusses ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	180
Tabelle 8.16:	Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren aus der des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	181
Tabelle 8.17:	Turnover-frequency (TOF) der Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 16000\text{ h}^{-1}$).	182
Tabelle 8.18:	Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren aus der Untersuchung des Einflusses der Schalendicke ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).	183

7.4. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Ag	Silber
Batch	Rührkesselreaktor
BET	Brunnauer-Emmett-Teller
CAD	Computer Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics
CO	Kohlenmonoxid
CSTR	Kontinuierlich betriebener Rührkessel
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DRIFTS	diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	differenzielle Thermogravimetrie
ECN	effektive Kohlenstoffzahl
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FE	Flächeneinheit
FEM	Finite-Element-Methode
FID	Flammenionisationsdetektor
FLOPS	Floating-point Operations Per Second (Gleitkommaoperation)
FPR	Flüssigphasenreduktion
FQS	Fehlerquadratsumme
FVM	Finite-Volmen-Methode
GC	Gaschromatograph
GPR	Gasphasenreduktion
HDPE	high density Polyethylene
HDS	Hydrosulfurierung
I	Integral
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasma
Kat	Katalysator

LDPE	low density Polyethylene
LLDPE	linear low density Polyethylene
MFC	Mass-Flow-Controller
NMP	N-Methylpyrrolidon
ODE	Gewöhnliche Differentialgleichung
Pd	Palladium
PDE	Partielle Differentialgleichung
PFR	Idealer Rohrreaktor
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RMR	relative molar response
SCILL	supported catalyst with an ionic liquid layer
STEM	Scanning Transmissionselektronenspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Turnover-frequency
TOS	Time on Stream
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XAS	Röntgenadsorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer

Physikalische Größen

N_A	Avogadro-Konstante	$6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p	Druck/Partialdruck	[bar], [Pa], [atm]
g	Erdbeschleunigung	$[\text{m s}^{-2}]$
v	Geschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
c	Konzentration	$[\text{mol l}^{-1}]$
n	Stoffmenge	[mol]
x	Stoffmengenanteil	-
y	Stoffmengenanteil	-
\dot{V}	Volumenstrom	$[\text{mL min}^{-1}]$

c_p	Wärmekapazität unter konstantem Druck	[J g ⁻¹ K ⁻¹]
t	Zeit	[s]
Bo	Bodensteinzahl	-
C	Beliebiger Koeffizient	-
C	normierte Konzentration	-
f	Faktor	-
$GHSV$	Gas Hourly Space Velocity	[l ⁻¹]
L	charakteristische Länge	[m]
M	Molmasse	[g mol ⁻¹]
R	Gaskonstante	8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹]
Re	Reynoldszahl	-
R_i	Stoffänderungsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹]
S	Selektivität	[%]
T	Temperatur	[°C], [K]
V	Volumen	[ml], [cm ³]
X	Umsatz	[%]
Y	Ausbeute	[%]
Z	normierte Ortskoordinate	-

Griechische Zeichen

ρ	Dichte	[g cm ⁻³]
η	Dynamische Viskosität	[Pa s]
ω	Massenanteil	-
θ	Mittlere Verweilzeit	[s]
ϕ	Platzhalter für physikalische Größen	-
τ	Modifizierte Verweilzeit / Spannungstensor	[g _{Kat} h mol _{Acetylen} ⁻¹] / -
β	Stoffübergangskoeffizient	[m s ⁻¹]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W m ⁻¹ K ⁻¹]

Indices

0	Charakteristische Größen
1	Hydrierung von Acetylen zu Ethylen
2	Hydrierung von Ethylen zu Ethan
3	Bildung von C ₄ -Nebenprodukten
Ac	Acetylen
C ₄	C ₄ -Kohlenwasserstoffe
Ea	Ethan
Ey	Ethylen
i	Chemische Spezies i
Ink	Inkrement
Kat	Katalysator
l	linear
m	multi
Mix	Gasmischung
n	Normbedingungen
PG	Prüfgas
RB	Randbedingung
Ref	Referenz
RT	Raumtemperatur

8. Anhang

8.1. Kalibrierung des Gaschromatographen

Die Kalibrierung der GC-Analytik wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Herrmann ^[8] durchgeführt, allerdings wurde die experimentelle Kalibrierung auf die beobachteten C₄-Komponenten und Ethan erweitert. Dafür wurde das für die Reaktion verwendete Prüfgasgemisch (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.4) und ein Prüfgasgemisch der C₄-Komponenten (Zusammensetzung siehe Tabelle 8.1) mit zusätzlichen Argon verdünnt und in unterschiedlichen Verhältnissen mit einem Gesamtvolumenstrom von 100 Nml min⁻¹ über den Bypass zum GC geleitet. Ausgehend von den zu erwartenden hohen Acetylenumsätzen wurden Bereiche starker Verdünnung näher beleuchtet. Aus den Angaben des Gaszertifikates des Herstellers Air Liquide lassen sich die Volumenströme der Einzelkomponenten berechnen und diese über das ideale Gasgesetz in Stoffmengenströme, Massenströme und Massenprozent umformen. Für die Berechnung wurden die jeweiligen Normbedingungen ($T_n=273.15\text{ K}$ und $p_n=101.3\text{ kPa}$) angenommen, da die MFC entsprechend auf Normbedingungen kalibriert wurden.

Tabelle 8.1: Bestandteile und jeweilige Volumenanteile des verwendeten Prüfgasgemisches zur Kalibrierung der Nebenprodukte Ethan und den C₄-Komponenten.

Bestandteile	Sollwert [Vol.-%]	Zertifikat [Vol.-%]
Propan N25	1	1.032
Ethan N25	1	1.465
1-Buten N26	1	1.039
cis-Buten N24	1	0.992
trans-Buten N24	1	0.971
1,3-Butadien N25	1	0.994
Argon N50	Rest	Rest

Der massenspezifische Korrekturfaktor der Komponenten i bezogen auf den internen Standard Propan $sf_{i/Propan}^m$ lässt sich direkt nach Gleichung (8.1) über die Massenströme \dot{m}_i und die bestimmten Flächeneinheiten FE_i aus der GC-Analytik berechnen. ^[190]

$$sf_{i/Propan}^m = \frac{\frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{Propan}}}{\frac{FE_i}{FE_{Propan}}} \quad (8.1)$$

Dieser wiederum kann mit Hilfe von Gleichung (8.2) unter Verwendung der Molmassen M_i in den stoffmengenspezifischen Korrekturfaktor $sf_{i/Propan}^n$ umgerechnet werden.^[190-191]

$$sf_{i/Propan}^n = sf_{i/Propan}^m \cdot \frac{M_{Propan}}{M_i} \quad (8.2)$$

Des Weiteren sind die stoffmengenspezifischen Korrekturfaktoren neben der experimentellen Herangehensweise auch theoretisch berechenbar, wobei von einem idealen Verhalten des FID ausgegangen werden muss. Dabei brennt eine Wasserstoffflamme in einem elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden. Mit Hilfe des Trägerstromes Helium werden die zu analysierenden Substanzen zur Flamme transportiert und dort verbrannt, wobei es zu Bildung von Radikalen in der Flamme kommt. Durch die Reaktion mit sauerstoffhaltigen Radikalen wird freiwerdende Anregungsenergie übertragen, was zu einer Ionisierung der Oxidationsprodukte führt. Als Signalstrom werden die dadurch gebildeten Elektronen detektiert.^[192] Die Fläche des Detektorsignals ist somit proportional zur Anzahl an gebildeten Elektronen und damit zur Anzahl und Ionisierbarkeit der Radikalfragmente der untersuchten Verbindung, was als relative molare Antwort RMR (relativ molar response) definiert wurde.^[193-194] Zu beachten ist ein geringfügiger Einfluss der Wasserstoffflamme auf das Detektorsignal. Das reale Ansprechverhalten jeder einzelnen Komponente auf den Detektor ist dabei stark von den Bindungsverhältnissen des Kohlenstoffs sowie von Geometrie und Heteroatomen abhängig. Auf Grund dessen wurde von Sternberg et al.^[195] das Prinzip der effektiven Kohlenstoffzahl ECN (effective carbon number) eingeführt. Die bestimmten empirischen Parameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Effektive Kohlenstoffzahl (ECN) in Abhängigkeit vom Atom und der Bindungsart.^[195-196]

Atom	Bindungsart	Effektive Kohlenstoffzahl ECN _{Ink}
C	Aliphatisch	1.0
C	Aromatisch	1.0
C	Olefinisch	0.95
C	Acetylenisch	1.30
C	Carbonyl	0.0
C	Nitril	0.3
O	Ether	-1.0
O	primärer Alkohol	-0.6
Cl	an olefinischen Kohlenstoff gebunden	0.05
N	primäres Amin	-0.6

Die effektive Kohlenstoffzahl einer konkreten Substanz lässt sich über die Summer der effektiven Kohlenstoffzahlen der Inkremente (ECN_{Ink}), welche im Molekül vertreten sind, berechnen (8.3).

$$ECN_i = \sum_1^n ECN_{Ink} \quad (8.3)$$

Mit den berechneten ECN lassen sich die stoffmengenspezifischen Korrekturfaktoren bestimmen (8.4).^[8, 197]

$$sf_{i/Propan}^n = \frac{ECN_{Propan}}{ECN_i} \quad (8.4)$$

Tabelle 8.3 fasst die experimentell und theoretisch bestimmten stoffmengenspezifischen Korrekturfaktoren zusammen.

Tabelle 8.3: Vergleich der auf der ECN-Methode theoretisch berechneten und experimentell bestimmten stoffmengenspezifischen Korrekturen von Acetylen, Ethan, den C₄- und C₆-Komponenten bezogen auf den internen Standard Propan.

Komponente	ECN _i	$sf_{i/Propan}^n, theo$	$sf_{i/Propan}^n, exp$
Propan	3.0	1.000	1.000
Acetylen	2.6	1.154	1.289
Ethan	2	1.500	1.573
1-Buten	3.9	0.769	0.707
1,3-Butadien	3.8	0.789	0.623
cis-Buten	3.9	0.769	0.722
trans-Buten	3.9	0.769	0.710
C ₆ H ₁₂	5.9	0.508	-
C ₆ H ₁₀	5.8	0.517	-
Benzol	6.0	0.500	-

8.2. Bestimmung des Blindumsatzes

Die Bestimmung des Blindumsatzes wurde mit einem leeren Reaktor und mit einem inert gefüllten Reaktor bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Als inerte Füllung wurden dabei 44 Pellets des Trägermaterials verwendet, welcher ebenfalls für die Katalysatorpräparation herangezogen wurde. Die Temperatur wurde während der Versuche von 40 °C in 10 K Schritten auf 100 °C erhöht, dabei wurde jede Temperatur für eine Stunde gehalten. Die erzielten Acetylenumsätze sind in der folgenden Abbildung 8.1 dargestellt. Die ermittelten Umsätze von maximal 1.5 % zeigen, dass die Aktivität des Reaktors vernachlässigbar klein ist. Durch den Einsatz des Trägers konnten keine höheren Umsätze beobachtet werden, was den Schluss zulässt, dass der Träger gegenüber dieser Reaktion inert ist. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass es sich bei dem hier verwendeten Trägermaterial um ein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ handelt, da beim Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgrund seiner Acidität von höheren Umsätzen und der Bildung von C_4 -Komponenten berichtet wird.^[10-11] In den folgenden Versuchen wird der Blindumsatz des Reaktors vernachlässigt.

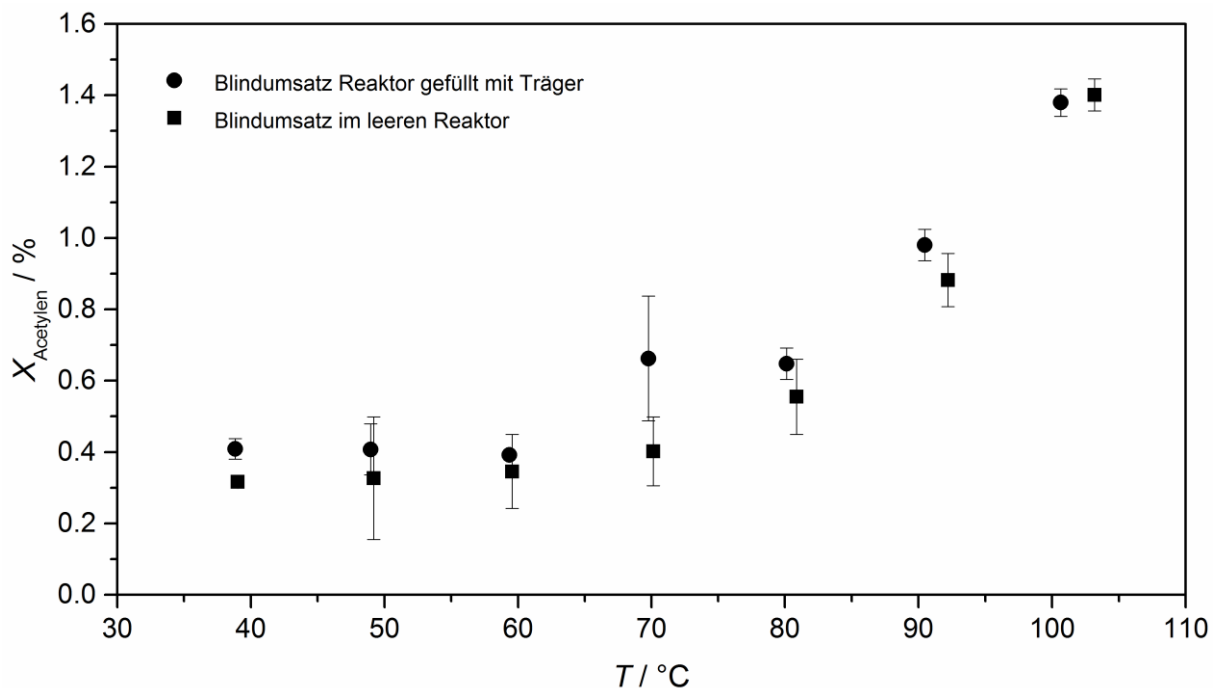


Abbildung 8.1: Bestimmte Umsätze im leeren und im mit Träger gefüllten Reaktor, bei verschiedenen Temperaturen ($p=10$ bar, $GHSV=4000$ h⁻¹).

8.3. Simulationsdaten

Die Bilanzgleichungen enthalten eine Reihe von stoffspezifischen Eigenschaften, die meist von Systemgrößen wie der Temperatur abhängen. In der Literatur finden sich häufig nur Angaben zu Reinstoffen bzw. im Fall von Diffusionskoeffizienten jene für binäre Systeme. Bei Mehrstoffgemischen müssen diese Größen über Mischungsregeln abgeschätzt werden. Im Folgenden werden die verwendeten Berechnungsformeln für diese Größen vorgestellt.^[144]

8.3.1. Molare Massen und kritische Größen

Zur Berechnung verschiedener stoffspezifischer Größen wird oft das Theorem der übereinstimmenden Zustände genutzt, bei dem die Existenz einer zentralen Zustandsgleichung für alle Stoffe angenommen wird. Der kritische Punkt wird als charakteristischer Bezugspunkt gewählt, da er als ein für alle Stoffe einheitlich definierter Zustand angesehen wird. Die Molmassen und kritischen Größen der Gase werden dem VDI-Wärmeatlas entnommen und sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

Tabelle 8.4: Molare Masse und kritische Größen verschiedener Gase.^[151]

Bezeichnung	Formel	Molgewicht /g mol ⁻¹	Krit. Temp / K	Krit. Druck / bar	Krit. Dichte / kg m ⁻³
Argon	Ar	39.95	150.69	48.63	536
Wasserstoff	H ₂	2.02	33.19	13.15	30
Stickstoff	N ₂	28.01	126.19	33.96	313
Ethan	C ₂ H ₆	30.07	305.32	48.72	206
Propan	C ₃ H ₈	44.10	369.82	42.48	221
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58.12	425.13	37.96	228
Isobutan	C ₄ H ₁₀	58.12	407.81	36.29	226
Ethylen	C ₂ H ₄	28.05	282.35	50.42	214
1-Buten	C ₄ H ₈	56.11	419.29	40.06	238
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	54.09	425.15	42.77	245
Acetylen	C ₂ H ₂	26.04	308.35	61.39	230

8.3.2. Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität der Gase wird zur Beschreibung des Impulstransports benötigt und ist von der Dichte und der Temperatur des Fluids abhängig. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für ein ideales Gas nur eine Abhängigkeit von der Temperatur,^[198] da sich hier die

Einflüsse bei unterschiedlichen Dichten gegenseitig aufheben.¹ Bei realen Gasen steigt die Viskosität mit zunehmender Dichte leicht an, wobei die Abhängigkeit viel geringer ist, als der Einfluss der Temperatur. Für niedrige Drücke wird diese Abhängigkeit meist vernachlässigt.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität resultiert aus dem größeren Impulsübertrag aufgrund der höheren kinetischen Energie der Teilchen bei höheren Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Reinstoffen kann nach Lucas und Luckas^[199] über folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\frac{\eta^{\text{id}}}{10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = \frac{F_{\text{P}}^{\text{id}}}{\xi} [0.807 T_{\text{r}}^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_{\text{r}}) + 0.34 \exp(-4.058 T_{\text{r}}) + 0.018] \quad (8.5)$$

Für Simulationen wird vereinfachend ein Polynomansatz gewählt, dessen Koeffizienten an den Viskositätsverlauf angefitet werden. Ein Polynom-Ansatz ist weniger rechenaufwendig, beschreibt aber trotzdem die Temperaturabhängigkeit noch ausreichend genau.^[151]

$$\frac{\eta}{\text{Pa} \cdot \text{s}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^4 \quad (8.6)$$

Die Koeffizienten A bis E sind im VDI-Wärmeatlas^[151] für alle in dieser Simulation relevanten Gase zu finden und sind in Tabelle 8.5 angegeben.

Die folgende Abbildung 8.2 zeigt exemplarisch den Verlauf der dynamischen Viskosität von Argon in Abhängigkeit von der Temperatur.

¹ Für den Impulstransfer stehen bei niedrigen Dichten zwar weniger Teilchen zur Verfügung, jedoch erfolgt aufgrund der größeren freien Weglänge ein besserer Impulstransport, sodass sich diese Effekte kompensieren.

Tabelle 8.5: Koeffizienten für die Berechnung der dynamischen Viskosität verschiedener Gase nach Gleichung (8.6).^[151]

Bezeichnung	$10^5 A$	$10^7 B$	$10^{10} C$	$10^{12} D$	$10^{15} E$
Argon	0.16196	0.81279	-0.41263	0.01668	-0.00276
Wasserstoff	0.18024	0.27174	-0.13395	0.00585	-0.00104
Stickstoff	-0.01020	0.74785	-0.59037	0.03230	-0.00673
Kohlenmonoxid	0.01384	0.74306	-0.62996	0.03948	-0.01032
Ethan	-0.18024	0.65989	-0.37108	0.01586	-0.00300
Propan	-0.07759	0.50484	-0.43101	0.03118	-0.00981
n-Butan	-0.04537	0.35537	-0.09658	-	-
Isobutan	0.07353	0.20874	0.24208	-0.03914	0.01784
Ethylen	0.02688	0.25130	-0.02326	-	-
1-Buten	-0.06216	0.39695	-0.12059	-	-
1,3-Butadien	-0.01925	0.30937	-0.09700	-	-
Acetylen	-0.03543	0.28468	-0.08701	-	-

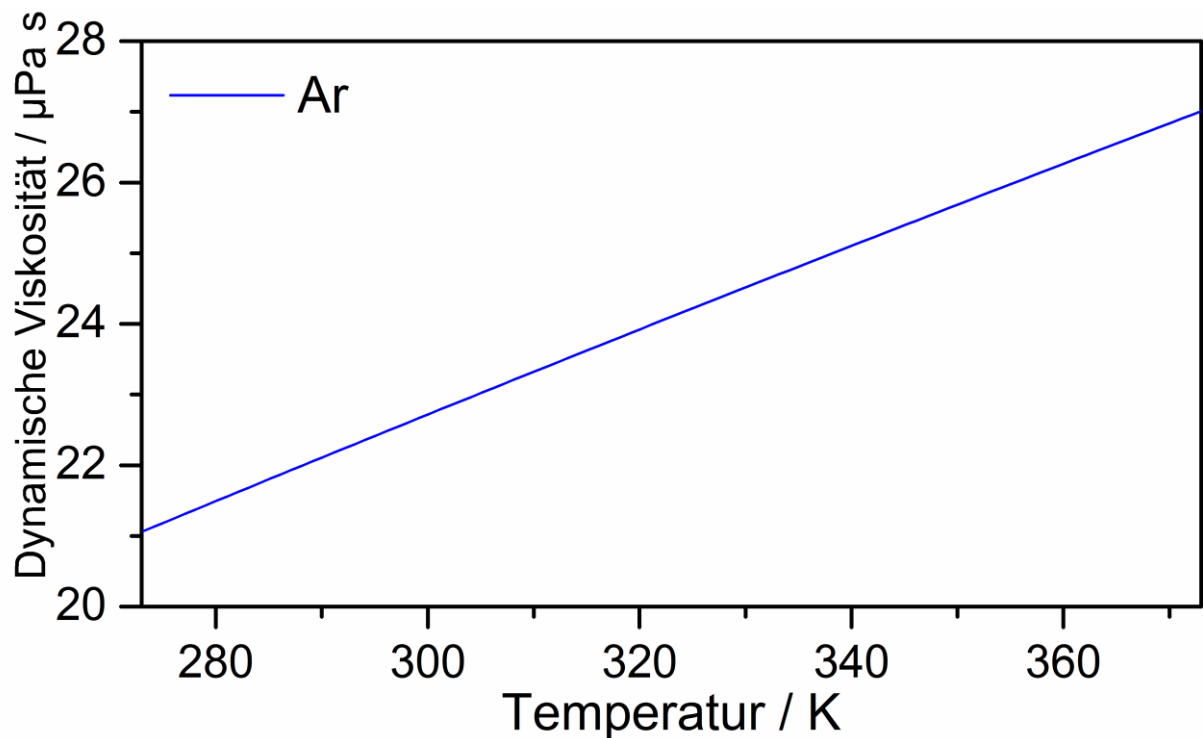


Abbildung 8.2: Temperatur-Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von Argon.

Für die Berechnung der dynamischen Viskosität eines Stoffgemisches existieren mehrere Ansätze, die sich in der Komplexität und Genauigkeit unterscheiden.^[146] Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode nach Reichenberg^[147-149] verwendet, welche die genauesten

Ergebnisse liefert.^[146] Die Methode vereint Ansätze aus der kinetischen Gastheorie, dem Theorem der übereinstimmenden Zustände und eine Polaritätskorrektur.

$$\eta_{\text{Mix}} = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n H_{ij} H_{ik} K_j K_k \right) \quad (8.7)$$

Die Flügemische in den Simulationen dieser Arbeit können vereinfachend als binäres Gemisch der Hauptkomponenten (Argon/Ethylen bzw. Argon/Stickstoff) angesehen werden, da der Einfluss der anderen Gaskomponenten auf die Viskosität durch die geringen Stoffmengenanteile vernachlässigt werden kann. Die oben genannte Gleichung führt bei einem binären Gasmisch zu:

$$\eta_{\text{Mix}} = K_1(1 + H_{12}^2 K_2^2) + K_2(1 + 2H_{12} K_1 + H_{12}^2 K_1^2) \quad (8.8)$$

Die Gleichung enthält eine Reihe von Parametern, die sich auf den jeweiligen Reinstoff bzw. die Wechselwirkung zwischen diesen beiden beziehen. Die Methode benötigt neben der Viskosität ebenfalls das molare Gewicht, das Dipolmoment sowie die kritische Temperatur und den kritischen Druck für die Berechnung.

Für ein binäres System gelten folgende Parameter:

$$K_i = \frac{y_i \eta_i}{y_i + \eta_i \sum_{k=1 \neq i}^n y_k H_{ik} \left[3 + \left(2 \frac{M_k}{M_i} \right) \right]} \quad (8.9)$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + \eta_1 \left(y_2 H_{12} \left(3 + \left(2 \frac{M_2}{M_1} \right) \right) \right)} \quad K_2 = \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + \eta_2 \left(y_1 H_{12} \left(3 + \left(2 \frac{M_1}{M_2} \right) \right) \right)}$$

$$H_{ij} = H_{ji} = \left[\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right]^{\frac{1}{2}} (C_i + C_j)^2 \times \frac{\left[1 + 0.36 T_{rij} (T_{rij} - 1) \right]^{\frac{1}{6}} F_{Rij}}{(T_{rij})^{\frac{1}{2}}} \quad (8.10)$$

$$F_{Ri} = T_{ri}^{3.5} + \frac{(10\mu_{ri})^7}{T_{ri}^{3.5} [1 + (10\mu_{ri})^7]} \quad F_{Rij} = T_{rij}^{3.5} + \frac{(10\mu_{rij})^7}{T_{rij}^{3.5} [1 + (10\mu_{rij})^7]} \quad (8.11)$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad T_{rij} = \frac{T}{(T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}}} \quad (8.12)$$

$$\mu_{ri} = 52.46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad \mu_{rij} = (\mu_{ri} \mu_{rj})^{0.5} \quad (8.13)$$

Reinstoff-Parameter:

$$C_i = \frac{M_i^{\frac{1}{4}}}{(\eta_i U_i)^{\frac{1}{2}}} \quad U_i = \frac{[1 + 0.36 T_{ri} (T_{ri} - 1)]^{\frac{1}{6}} F_{Ri}}{(T_{ri})^{\frac{1}{2}}} \quad (8.14)$$

8.3.3. Molekularer Diffusionskoeffizient

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann der Diffusionskoeffizient für eine binäre Mischung der Spezies i und j über die Chapman- und Enskog-Gleichung berechnet werden, die sich aus der Boltzmann-Gleichung ableiten lässt.^[145-146]

$$D_{ij} = \frac{3}{16} (2\pi kT)^{0.5} \frac{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)^{0.5}}{\pi N \sigma_{ij}^2 \Omega_D} f_D \quad (8.15)$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes kann die Gleichung vereinfacht werden.^[145]

$$D_{ij} = 0.01333 \frac{T^{1.5} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right]^{0.5}}{p} \frac{1}{\sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (8.16)$$

Die charakteristische Länge σ_{ij} und das Kollisionsintegral Ω können für kleinatomige, nichtpolare Gase aus einem Lennard-Jones-Potentialansatz bestimmt werden und sind tabelliert (siehe Prausnitz et al.^[146]). Neben diesem gaskinetischen Ansatz existieren aber noch eine Reihe von empirischen Modellen zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten, die einen geringeren Fehler ausweisen.^[146] Fuller et al.^[200] haben eine Methode entwickelt, die sich an Gleichung (8.16) anlehnt.

$$\frac{D_{12}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{0.00143 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1.75} \left[\left(\frac{M_1}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_2}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{-1}\right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{p}{\text{bar}} \sqrt{2} \left[(\Sigma \Delta_{v_1})^{\frac{1}{3}} + (\Sigma \Delta_{v_1})^{\frac{1}{3}}\right]^2} \quad (8.17)$$

Das sogenannte Diffusionsvolumen Δv_1 wird über einen Gruppenbeitragsansatz bestimmt, dessen Werte in Tabelle 8.6 angegeben sind. Die Methode weist einen durchschnittlichen Fehler von ca. 4% auf und eignet sich daher gut zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 8.6: Gruppenbeitragswerte zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Methode von Fuller et al in Gleichung (8.17).^[151, 200]

Atom und Strukturbeiträge			
C	15.9	Br	21.9
H	2.31	I	29.8
O	6.11	S	22.9
N	4.54	Aromatischer Ring	-18.3
F	14.7	Heterocyclischer Ring	-18.3
Cl	21		
Einfache Moleküle			
He	2.67	CO	18.0
Ne	5.98	CO ₂	26.9
Ar	16.2	N ₂ O	35.9
Kr	24.5	NH ₃	20.7
Xe	32.7	H ₂ O	13.1
H ₂	6.12	SF ₆	71.3
D ₂	6.84	Cl ₂	38.4
N ₂	18.5	Br ₂	69.0
O ₂	16.3	SO ₂	41.8
Luft	19.7		

Abbildung 8.3 zeigt exemplarisch den Verlauf des nach dieser Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Argon.

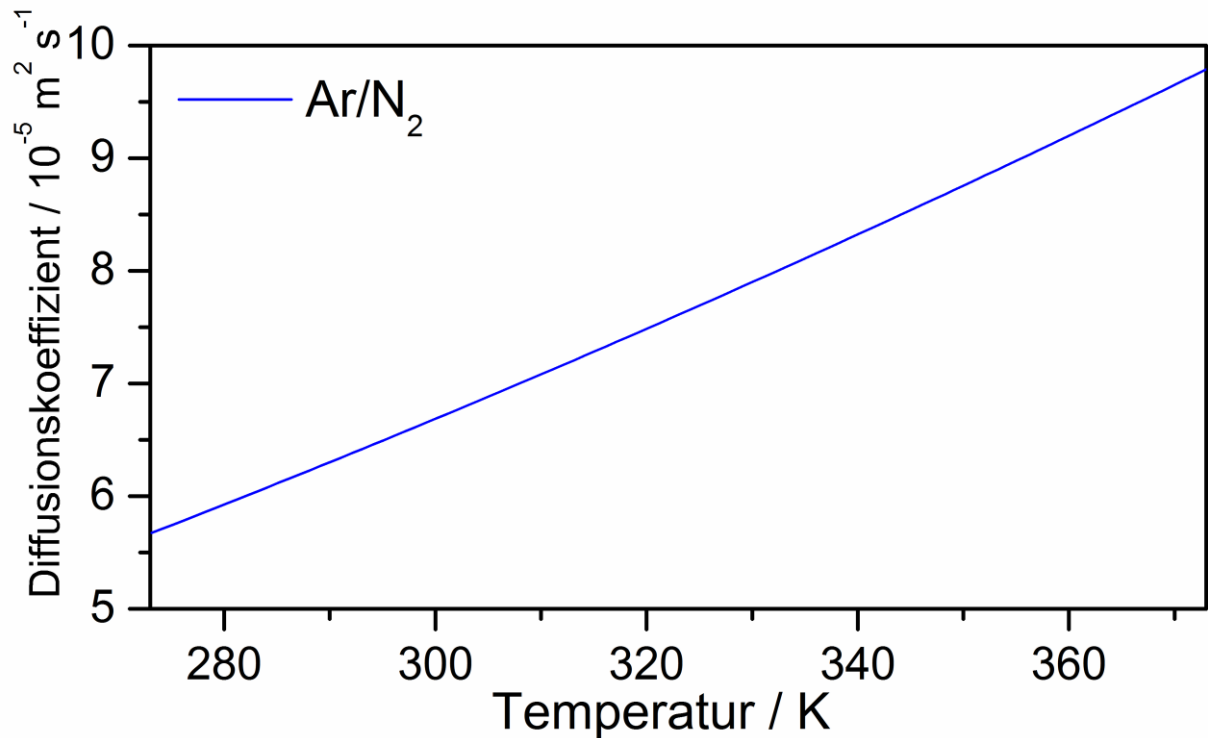


Abbildung 8.3: Temperatur-Abhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten eines Argon/Stickstoff-Gemisches.

Die Porosität und Turtosität des Katalysatorpellets, die für die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten nötig sind, werden der Dissertation von Pachulski ^[12] entnommen.

8.3.4. Wärmekapazität

Die Wärmekapazität eines idealen Gases ergibt sich thermodynamisch aus seinen Freiheitsgraden, die jeweils $\frac{1}{2} R$ beitragen. ^[201]

$$c_p^{\text{ideal}} = R \left(1 + \frac{f}{2} \right) \quad (8.18)$$

Da diese einfache Betrachtung für höhere Temperaturen und Gase aus größeren Molekülen nicht mehr gültig ist, werden empirische Ansätze gewählt. Die folgende Gleichung nutzt die Parameter A bis G, die für verschiedene Gase im VDI Wärmeatlas ^[151] angegeben sind.

$$\frac{c_p}{R} = B + (C - B) \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 \left[1 - \frac{T}{A + T} \left(D + E \frac{T}{A + T} + F \left(\frac{T}{A + T} \right)^2 + G \left(\frac{T}{A + T} \right)^3 \right) \right] \quad (8.19)$$

Tabelle 8.7: Koeffizienten für die Berechnung der Wärmekapazität verschiedener Gase nach Gleichung (8.19).^[151]

Bezeichnung	A	B	C	D	E	F	G
Argon	0.0000	2.5000	2.5000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Wasserstoff	392.8422	2.4906	-3.6262	-1.9624	35.6197	-81.3691	62.6668
Stickstoff	432.2027	3.5160	2.8021	-4.1924	42.0153	-114.2500	111.1019
Kohlenmonoxid	407.9796	3.5028	2.8524	-2.3018	32.9055	-100.1815	106.1141
Ethan	1402.8537	4.3393	-13.6034	-2.2216	71.8248	-184.4821	162.4948
Propan	1089.3798	4.7246	-1.1767	3.7776	129.3687	-281.4223	216.9425
n-Butan	852.6025	7.9657	-2.6234	-13.9200	143.1800	-262.3816	183.6957
Isobutan	1301.6129	5.3582	-3.2872	14.9841	121.8152	-370.6200	338.4127
Ethylen	765.3491	4.9341	-7.9136	-11.0137	74.3661	-127.7199	86.5313
1-Buten	479.7773	4.3256	3.2718	58.5093	-95.3387	274.4396	26.8526
1,2-Butadien	831.1926	7.9556	-123.6259	-1.1003	16.8009	-32.1157	26.9538
1,3-Butadien	504.8693	12.3472	-3.1700	-35.7105	172.8337	-267.9782	156.3704
Acetylen	484.7405	5.5806	-12.0091	-11.2823	67.5455	-119.9447	79.3902

Der Adiabatenexponent ist das Verhältnis aus isobarer zu isochorer Wärmekapazität und wird bei der Ausdehnung von Gasen in Folge von Erwärmung benötigt. Für die temperaturabhängige Berechnung wird der Quotient der beiden Wärmekapazitäten aus Werten gebildet, die der Datenbank des National Institute of Standard and Technology (NIST) entnommen wurden und mit einem Polynom angefitet. Die Daten und Parameter dieser Anpassungen sind zusammen mit dem Fit in Abbildung 8.4 gezeigt.

$$\kappa = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (8.20)$$

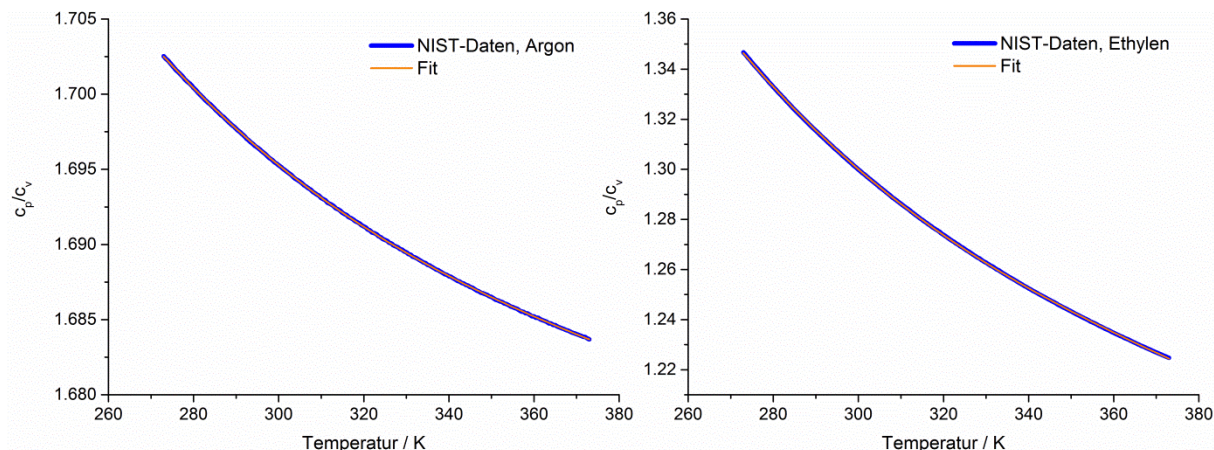


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit der Adiabatenexponenten von Argon und Ethylen.

Tabelle 8.8: Parameter der Kurvenanpassung des Adiabatenexponenten von Argon nach Gleichung (8.20).

Koeffizient	Wert	Standardabweichung
A	2.0051	0.0025
B	-0.0023	2.3035E-5
C	5.4436E-6	7.1588E-8
D	-4.6070E-9	7.3853E-11

Tabelle 8.9: Parameter der Kurvenanpassung des Adiabatenexponenten von Ethylen.

Koeffizient	Wert	Standardabweichung
A	3.38758	0.01378
B	-0.01544	1.29025E-4
C	3.82264E-5	4.00978E-7
D	-3.3205E-8	4.13663E-10

Als Wärmekapazität des Trägers wird näherungsweise die von reinem Aluminiumoxid verwendet und dem CRC Handbook of chemistry and physics ^[152] entnommen.

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (8.21)$$

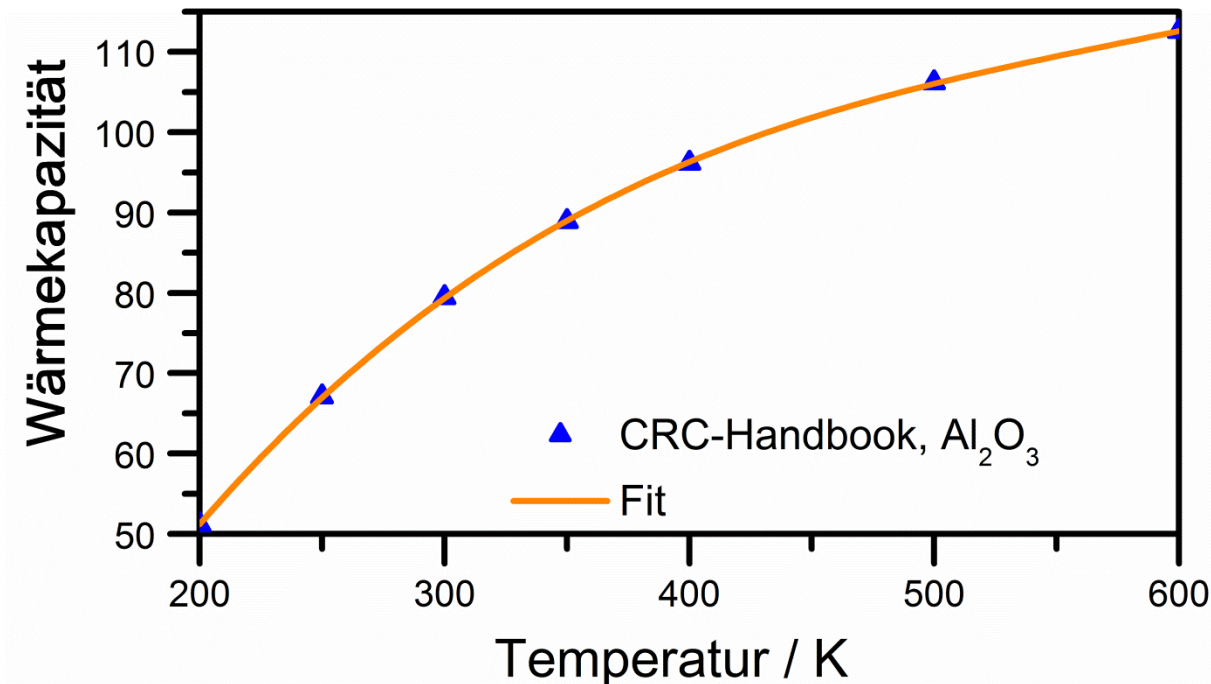


Tabelle 8.10: Parameter der Kurvenanpassung des Wärmekapazität von Aluminiumoxid nach Gleichung (8.21).

Koeffizient	Wert	Standardabweichung
A	-54.94335	2.01434
B	0.73706	0.01717
C	-0.00117	4.57892E-5
D	6.7168E-7	3.83217E-8

Die Wärmekapazität und der Adiabatenkoeffizient von Gasmischungen lassen sich aus den Massen- bzw. Stoffmengenanteilen und den Reinstoffwerten errechnen.^[145]

$$\kappa = \frac{\sum_i \frac{x_i \kappa_i}{\kappa_i - 1}}{\sum_i \frac{\kappa_i}{\kappa_i - 1}} \quad (8.22)$$

$$c_{p\text{Mix}} = \sum_i w_i c_i(T) \quad (8.23)$$

8.3.5. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist eng mit dem Diffusionskoeffizient verwandt, da beide Prozesse auf ähnlichen Mechanismen basieren. Allerdings wird die Wärmeleitfähigkeit in diesem Fall über ein empirisches Polynom bestimmt, dessen Parameter im VDI Wärmeatlas tabelliert sind.

$$\frac{\lambda}{\frac{\text{W}}{\text{mK}}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^4 \quad (8.24)$$

Die Wärmeleitfähigkeit einer Gasmischung kann über die Wassiljewa-Mischungsformel aus den Leitfähigkeiten der Reinstoffe bestimmt werden.^[146]

$$\lambda_{\text{Mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (8.25)$$

Über die Gleichung von Mason-Saxena können die Elemente A_{ij} bestimmt werden.^[146]

$$A_{ij} = \frac{\epsilon \left[1 + \left(\frac{\lambda_{tri}}{\lambda_{trj}} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2}{\left[8 * \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0.5}} \quad (8.26)$$

Als Wärmeleitfähigkeit des Trägers wird näherungsweise die von reinem Aluminiumoxid verwendet und dem CRC Handbook of chemistry and physics^[152] entnommen.

$$\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (8.27)$$

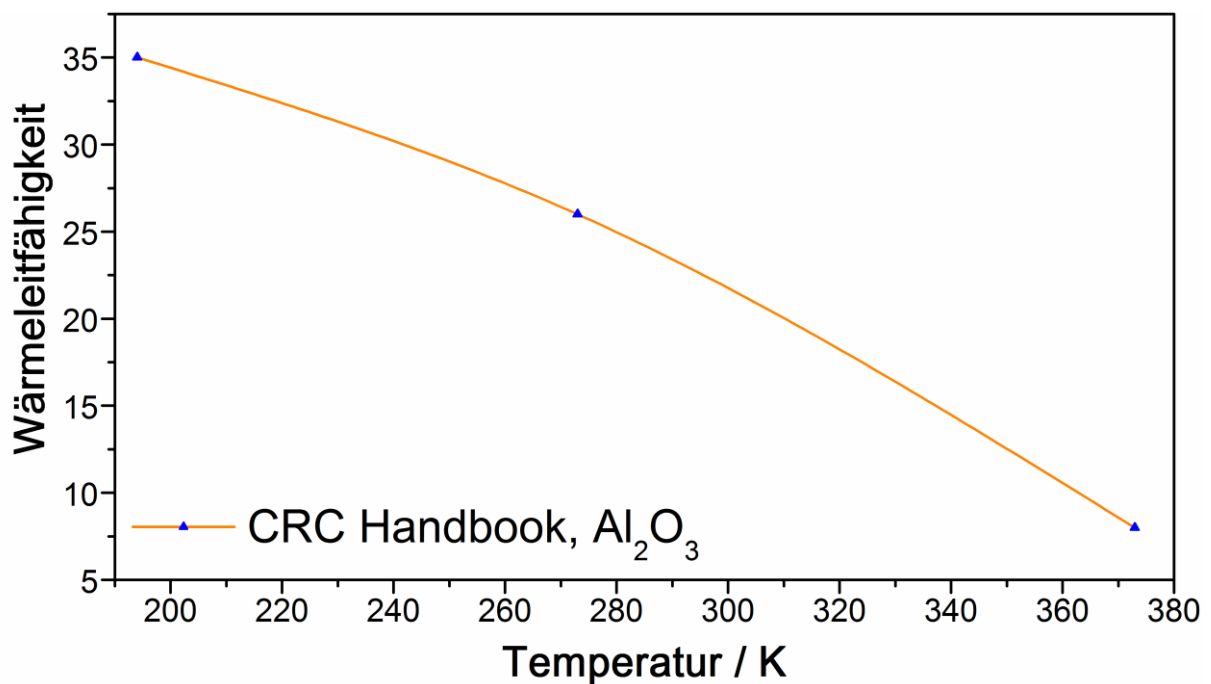


Abbildung 8.5: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid.

8.3.6. Reaktionswärme bei der Selektivhydrierung von Acetylen

Die in der Schale des Katalysatorpellets freigesetzte Wärmeleistung kann mit Hilfe der Umsätze und Selektivitäten aus den Experimenten mit Katalysator C (siehe Abschnitt 5.1.2) und der Reaktionsenthalpie der Reaktionen (siehe Abschnitt 2.2.1) abgeschätzt werden. Die freigesetzte volumenbezogene Wärmeleistung ergibt sich aus der umgesetzten Stoffmenge und dem Schalenvolumen. Hierbei wird von einem identischen Umsatz an jedem Pellet eines Moduls ausgegangen. Die verwendete Katalysatorgeometrie ist Tabelle 4.2 zu entnehmen.

$$P_{\text{total}} = \frac{\sum_{i=1}^3 \dot{n}_{\text{Acetylen}} \cdot X_{\text{Acetylen}} \cdot S_i \cdot \Delta_R H_i}{N_{\text{Pellets}}} = 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ W} \quad (8.28)$$

$$V_{\text{shell}} = (\pi \cdot r_{\text{Pellet}}^2 \cdot h_{\text{Pellet}}) - (\pi \cdot (r_{\text{Pellet}} - d_{\text{Schale}})^2 \cdot (h_{\text{Pellet}} - 2 \cdot d_{\text{Schale}})) = 2.498 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \quad (8.29)$$

$$P_{\text{Schale}} = \frac{P_{\text{total}}}{V_{\text{Schale}}} = \frac{6.87 \cdot 10^{-3} \text{ W}}{2.498 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3} = 2.75 \cdot 10^5 \frac{\text{W}}{\text{m}^3} \quad (8.30)$$

8.4. Erweiterung des Nebenproduktspektrums

Das Abgas aus einem Standardversuch mit Katalysator D wurde mit Hilfe eines GC-MS untersucht. Abbildung 8.6 bis Abbildung 8.10 liefern Beispiele für die gemessenen MS-Spektren der beobachteten C₆-Komponenten inklusive Referenzspektrum (NIST08). Alle Komponenten konnten mit einer Übereinstimmung von mindesten 95 % nachgewiesen werden.

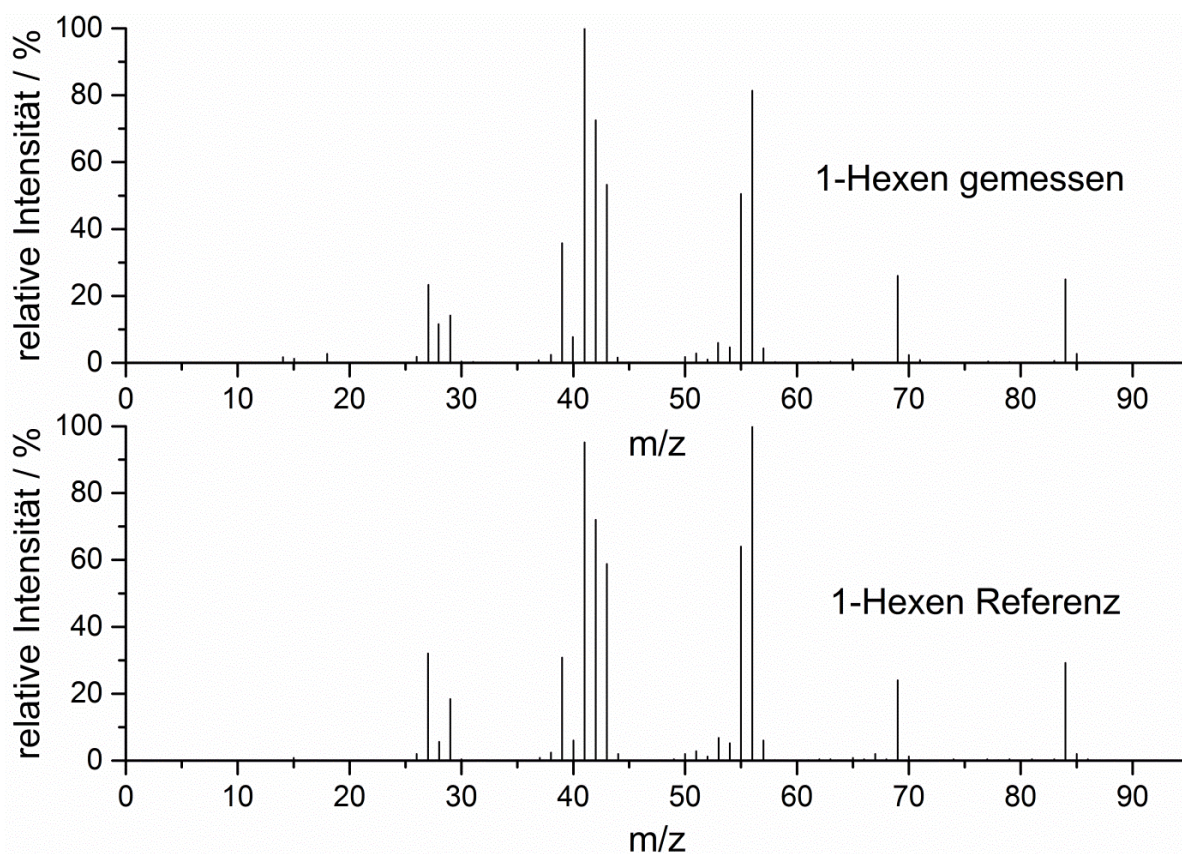


Abbildung 8.6: Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von 1-Hexen.

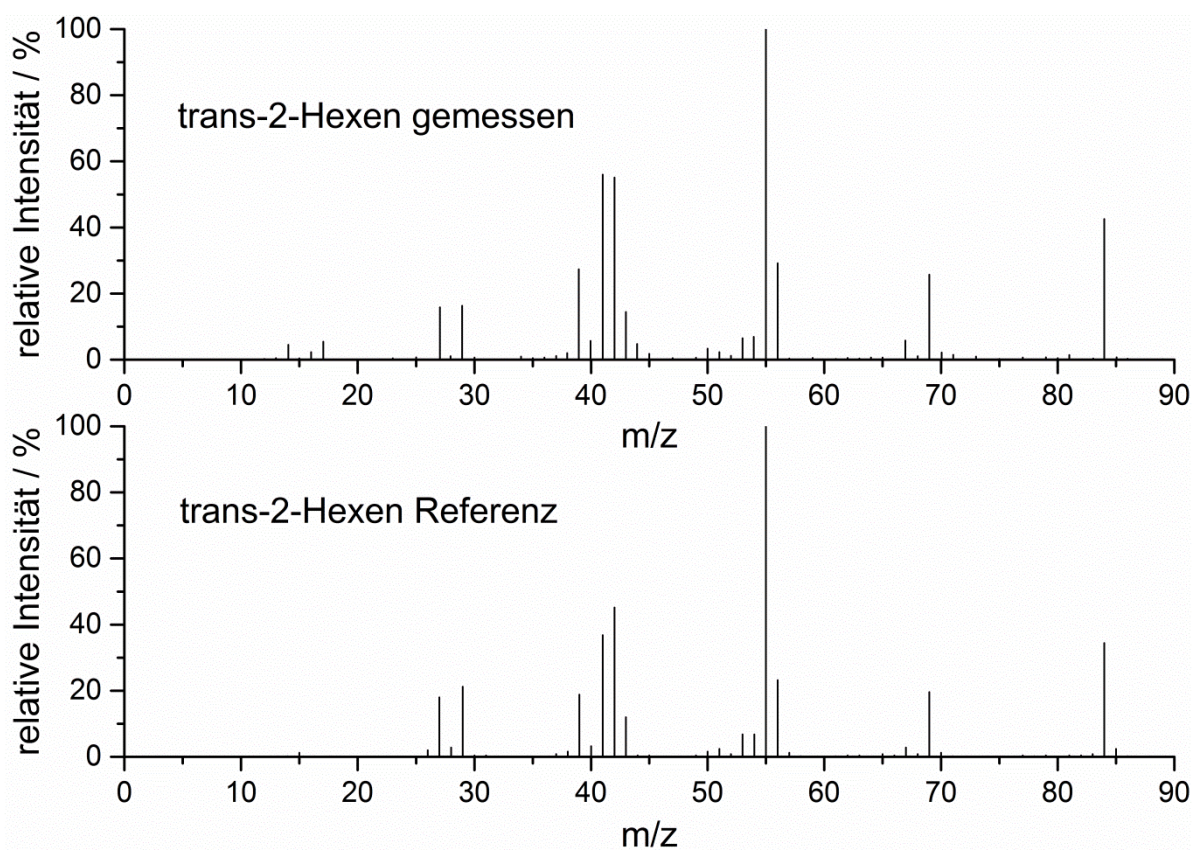


Abbildung 8.7: Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von trans-2-Hexen.

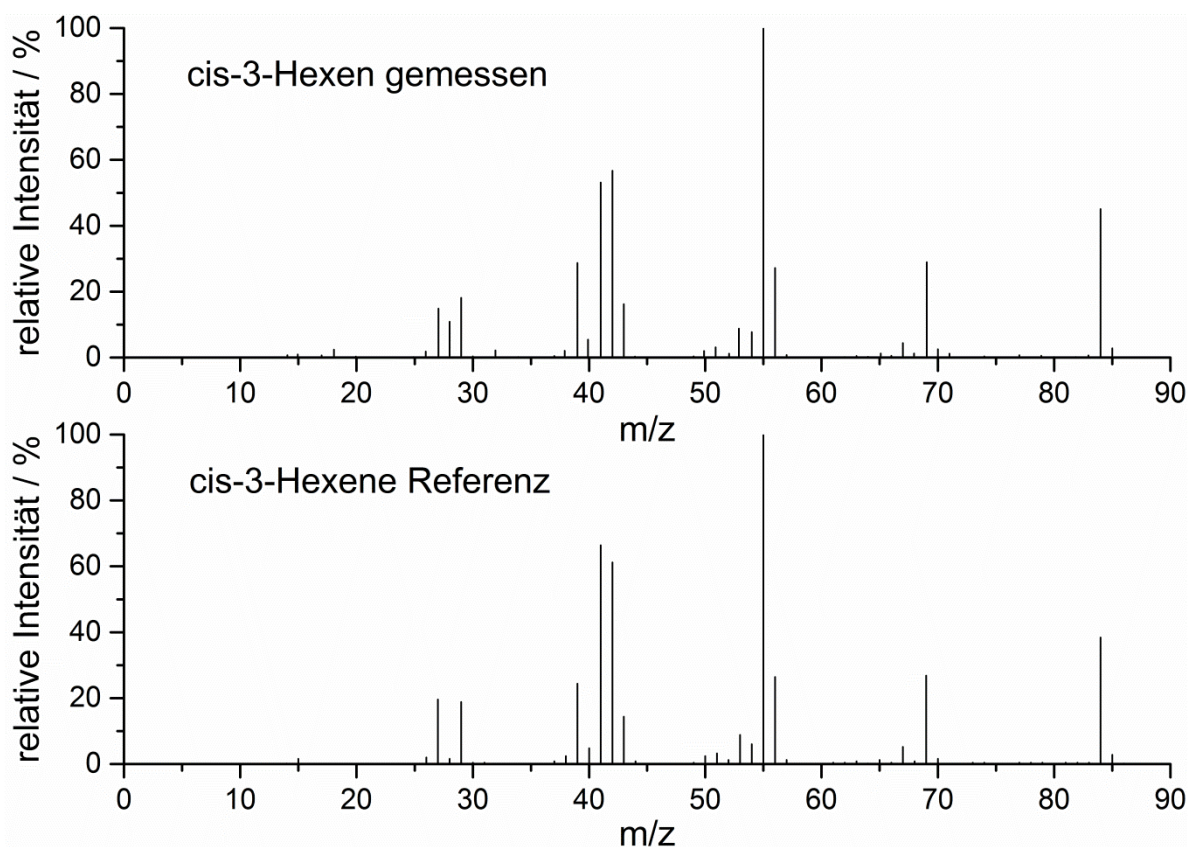


Abbildung 8.8: Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von cis-3-Hexen.

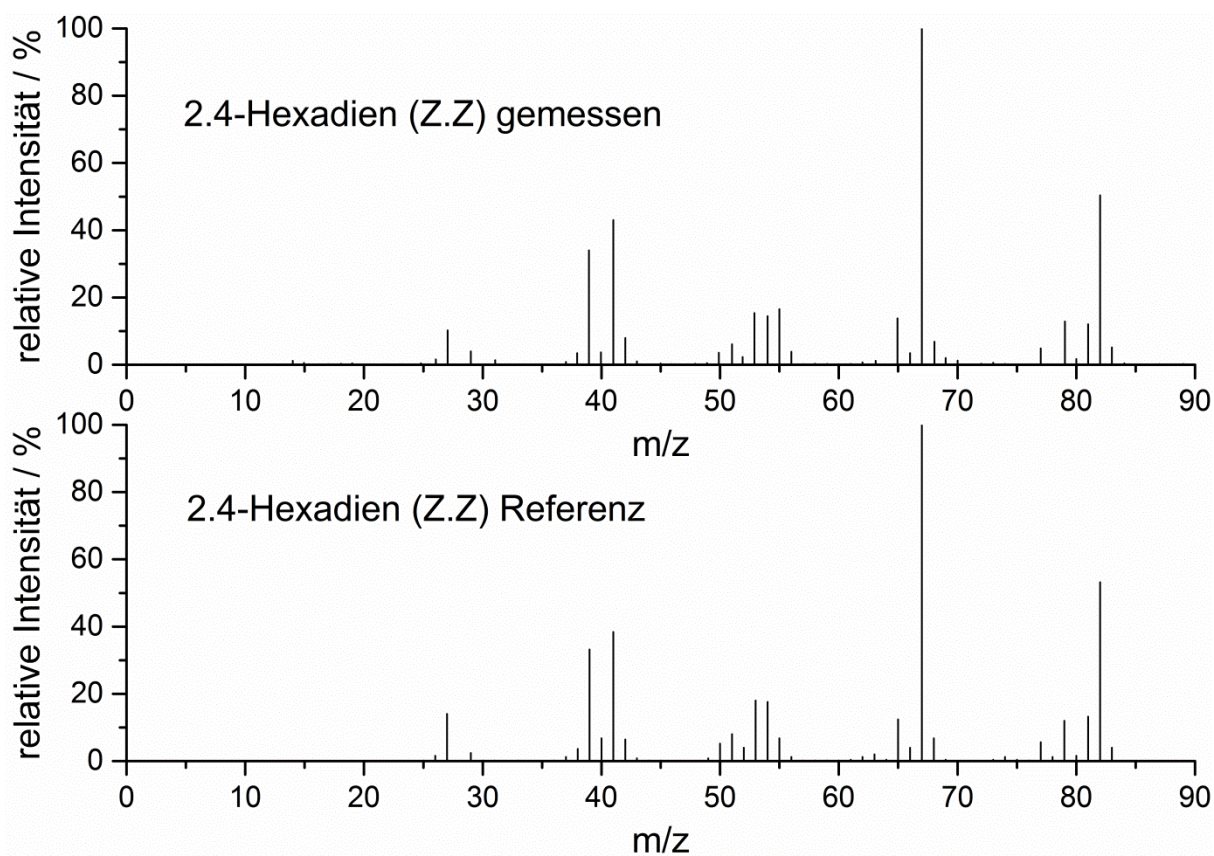


Abbildung 8.9: Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von 2,4-Hexadien (Z,Z).

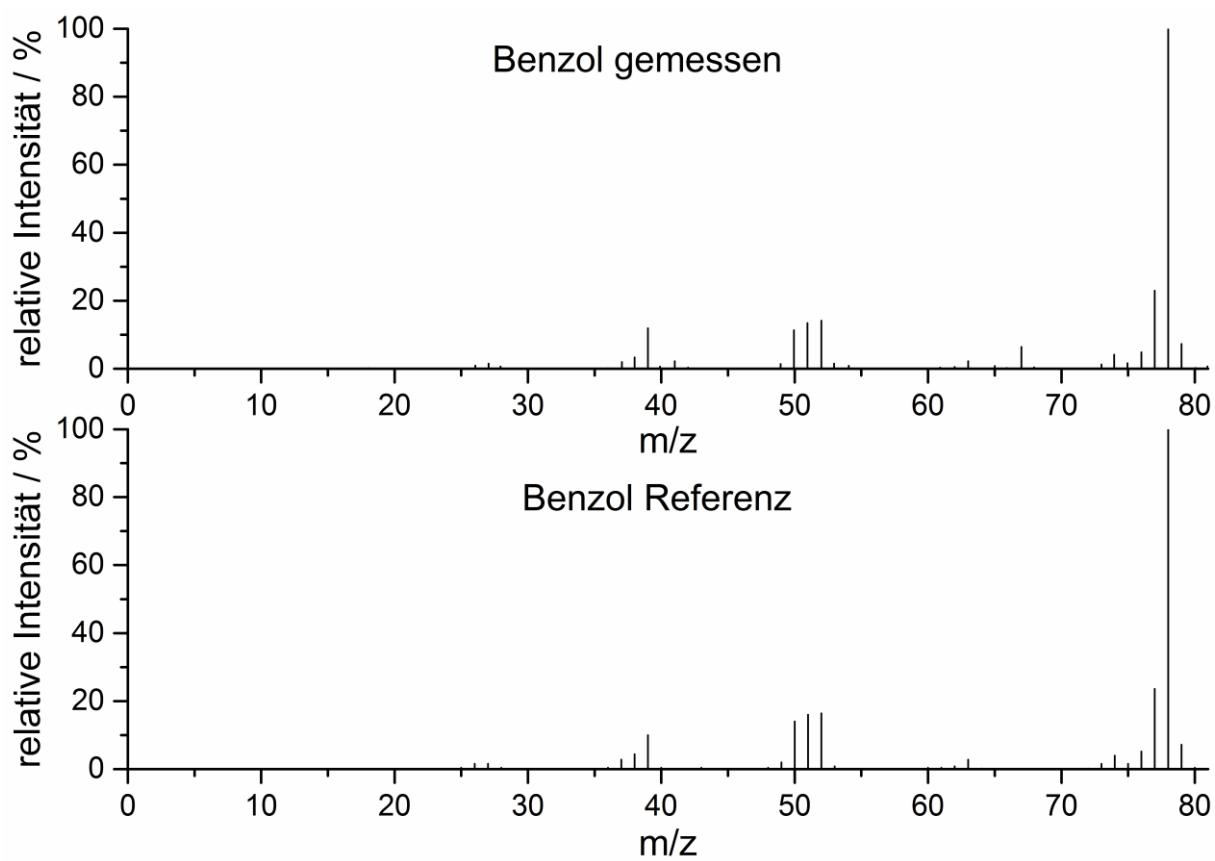


Abbildung 8.10: Gemessenes MS-Spektrum und Referenz von Benzol.

8.5. Weitere Abbildungen und Tabellen

Untersuchungen am Trägermaterial

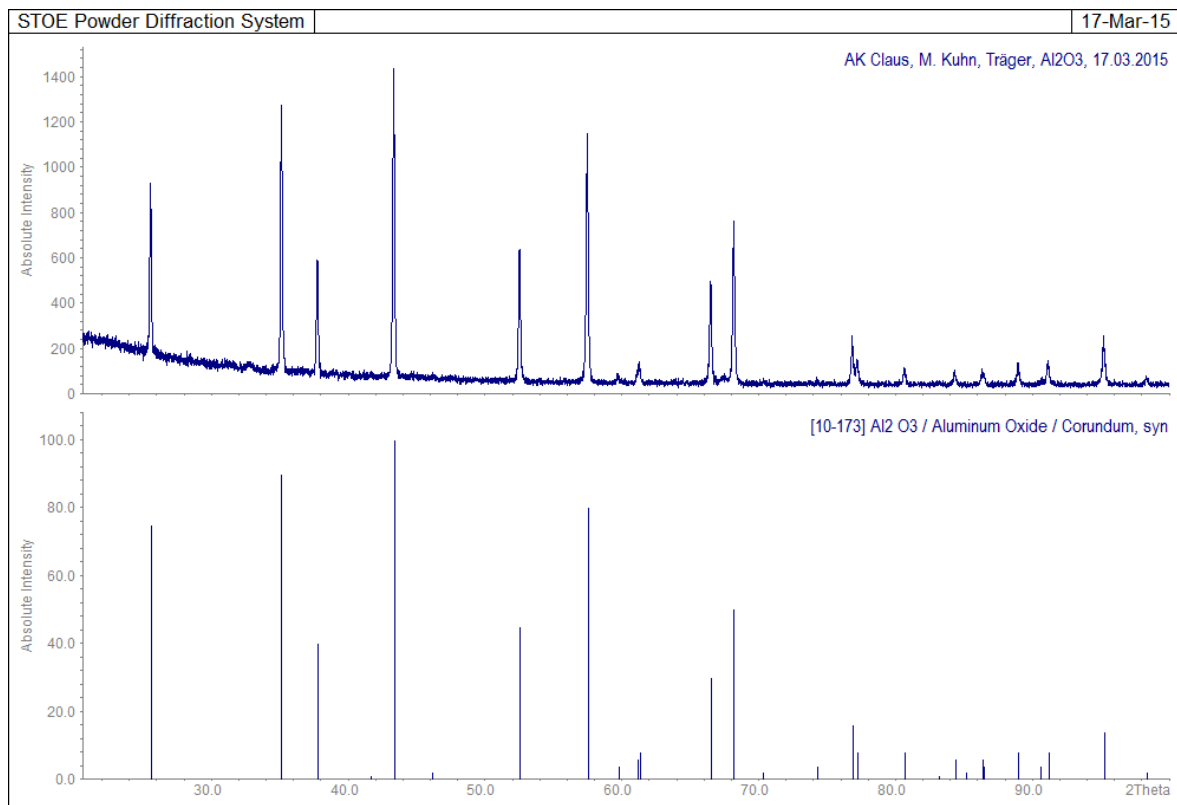


Abbildung 8.11: XRD des verwendeten Trägermaterials α -Al₂O₃ (oben) und das Referenzspektrum von α -Al₂O₃ (unten).

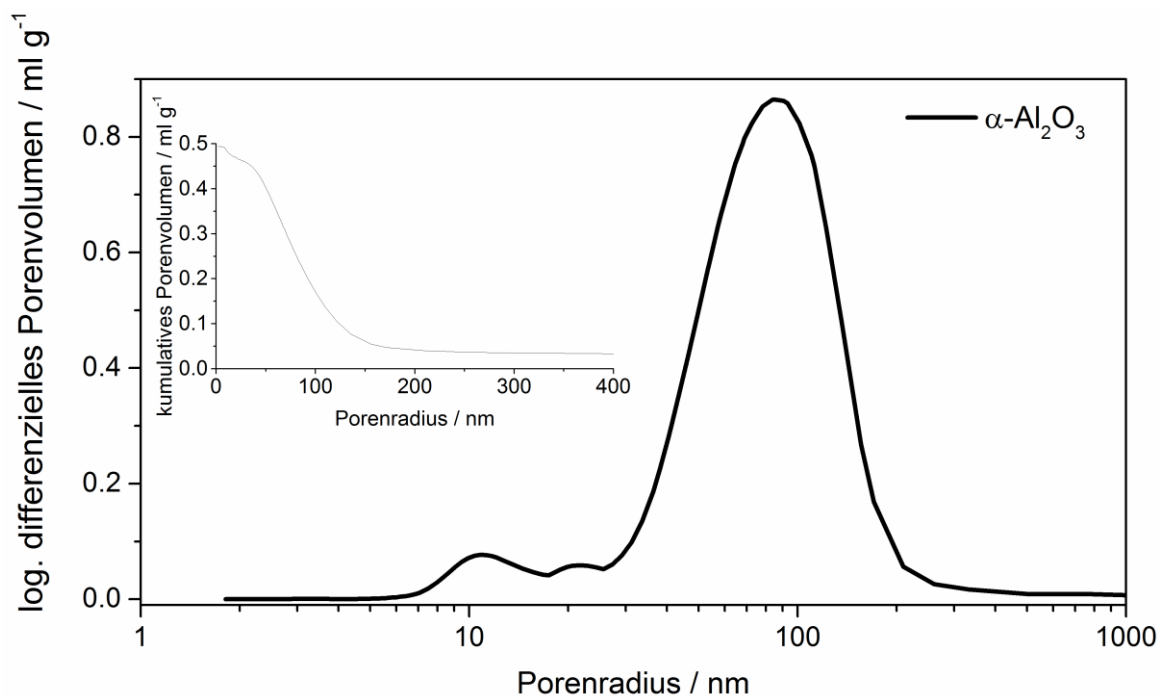


Abbildung 8.12: Porenvolumenverteilung und kumulatives Porenvolumen des verwendeten Trägermaterials aus Hg-Porosimetrieuntersuchungen.

CO-DRIFTS

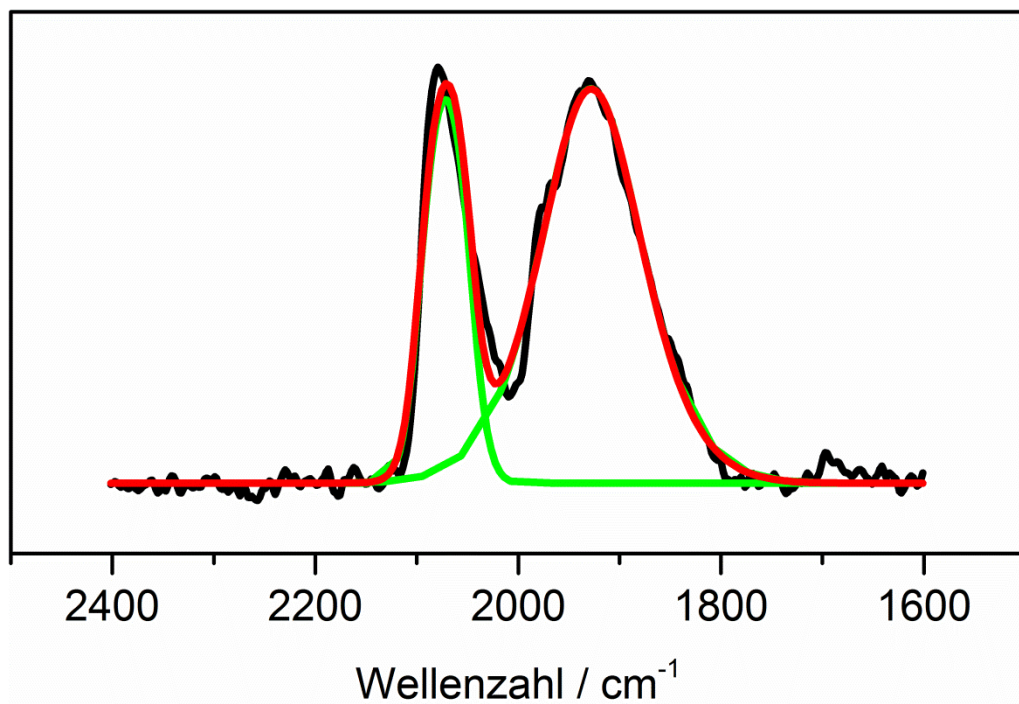


Abbildung 8.13: Beispiel einer gefitteten und entfalteten Peakform aus der CO-DRIFTS, durchgeführt über die Gauss-Lorentz-Beziehung.

DRIFTS an desaktivierten Katalysatoren

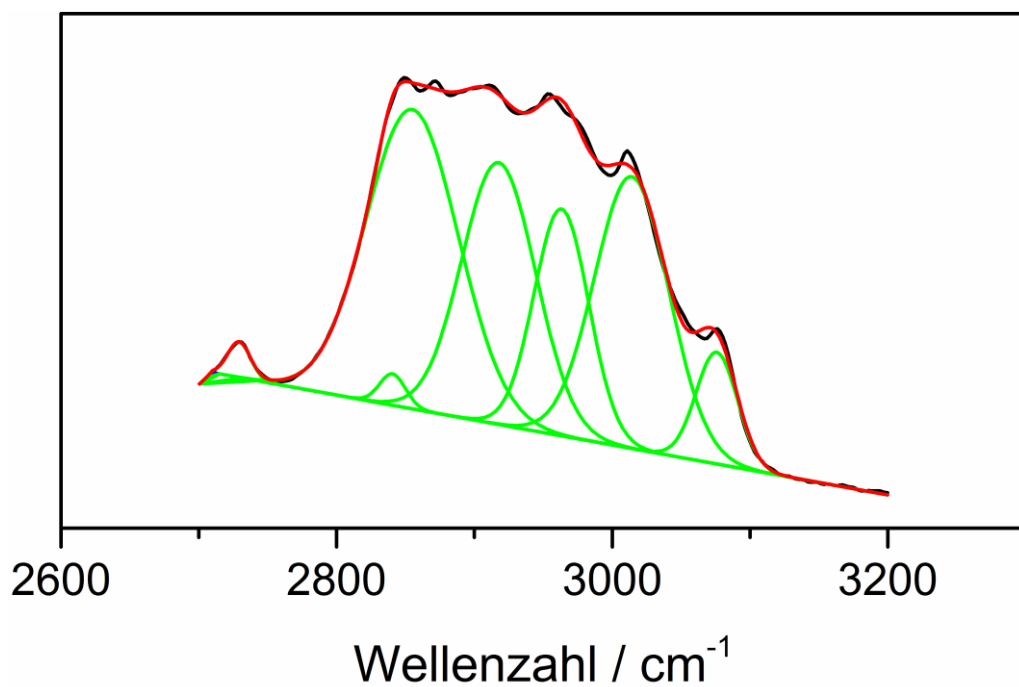


Abbildung 8.14: Beispiel einer gefitteten und entfalteten Peakform aus den DRIFTS Untersuchungen von desaktivierten Katalysatoren, durchgeführt über die Gauss-Lorentz-Beziehung.

TEM-Untersuchungen

Einfluss des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses

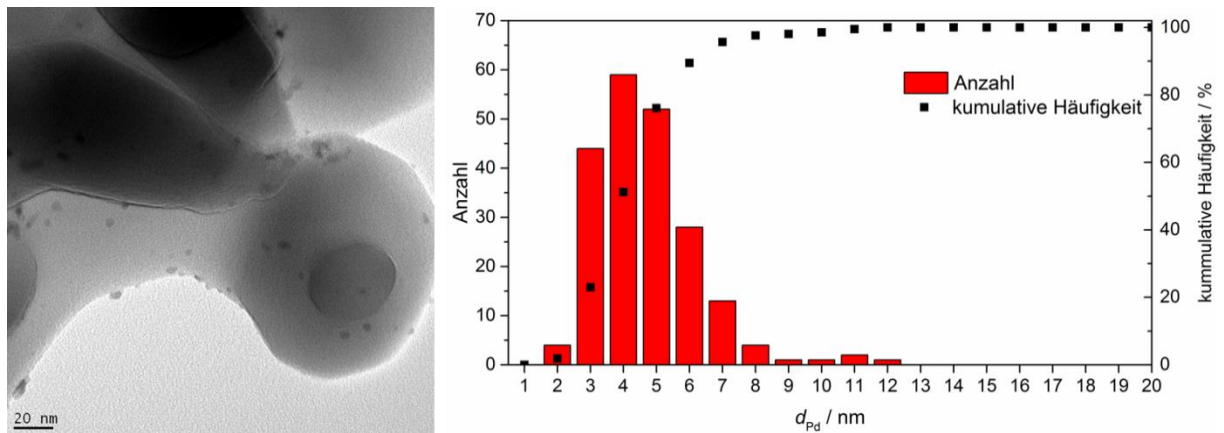


Abbildung 8.15: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₁₀₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

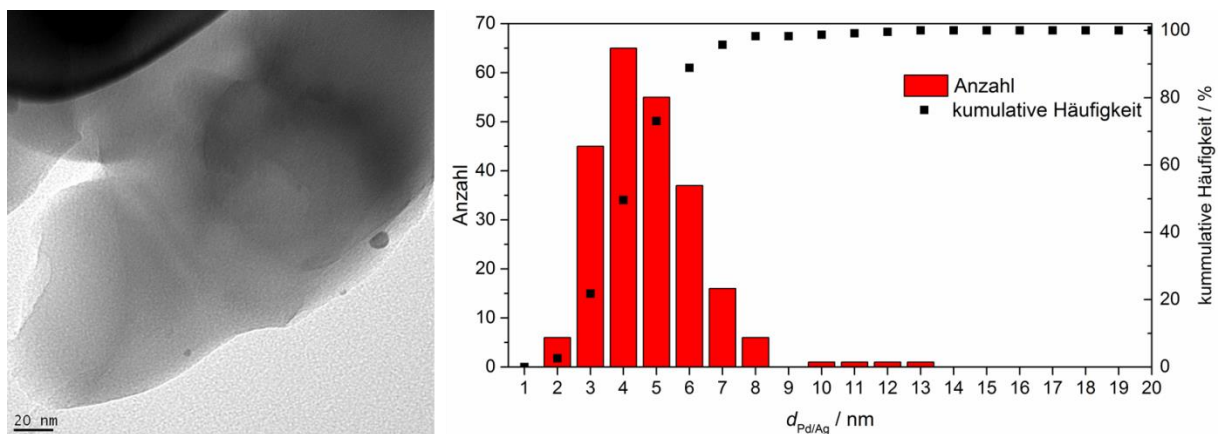


Abbildung 8.16: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₉₅-Ag₅/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

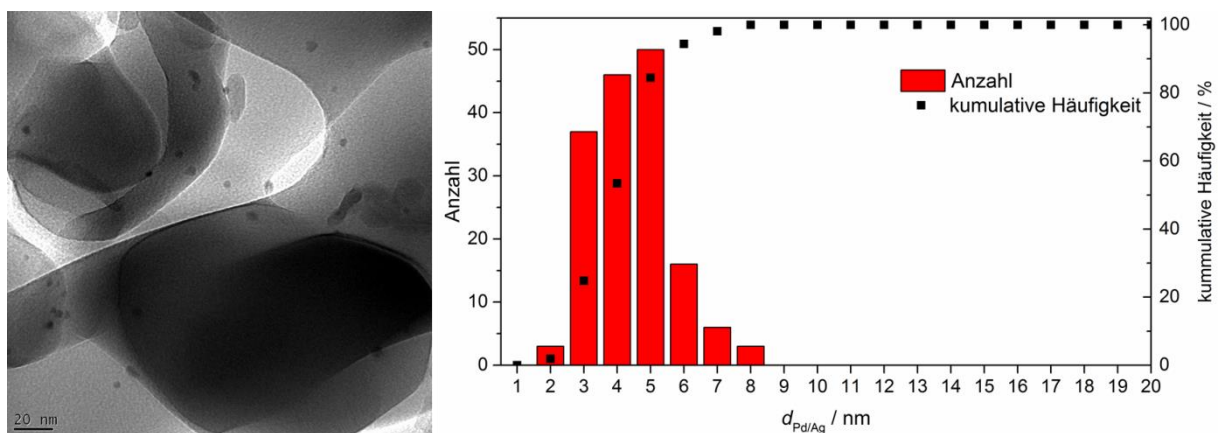


Abbildung 8.17: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₈₀-Ag₂₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

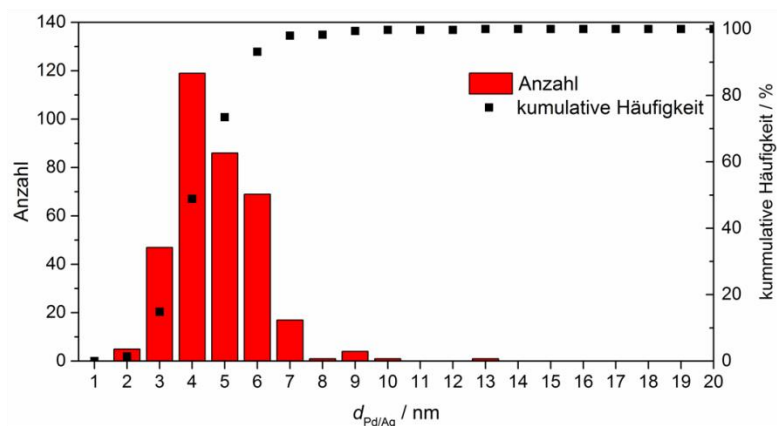
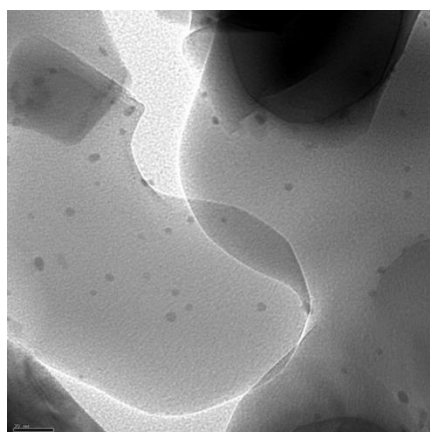


Abbildung 8.18: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₇₀-Ag₃₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

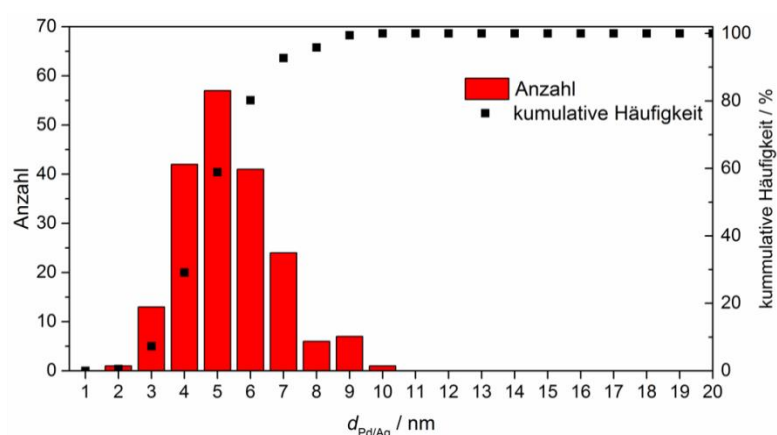
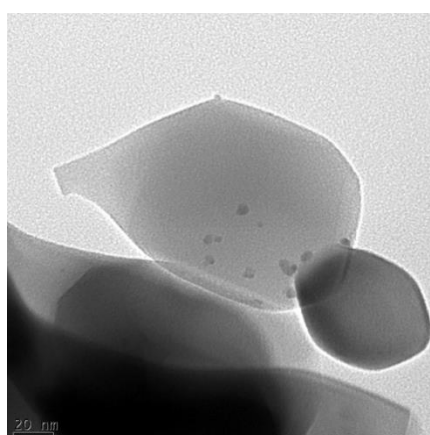


Abbildung 8.19: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₅₀-Ag₅₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

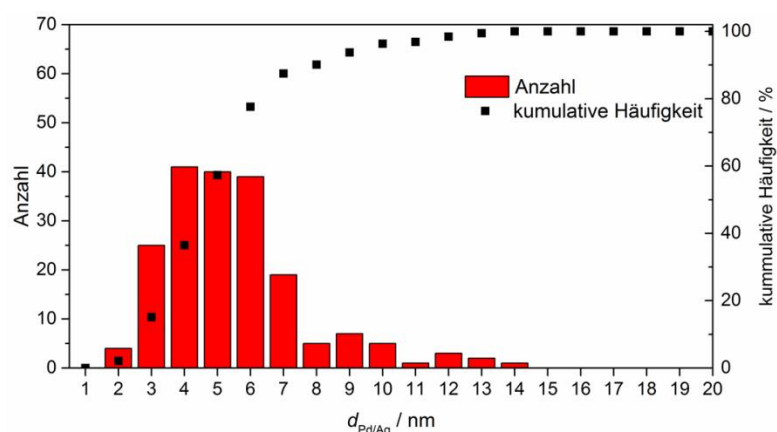
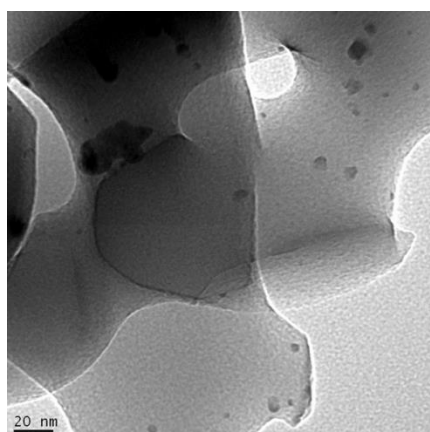


Abbildung 8.20: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₃₀-Ag₇₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

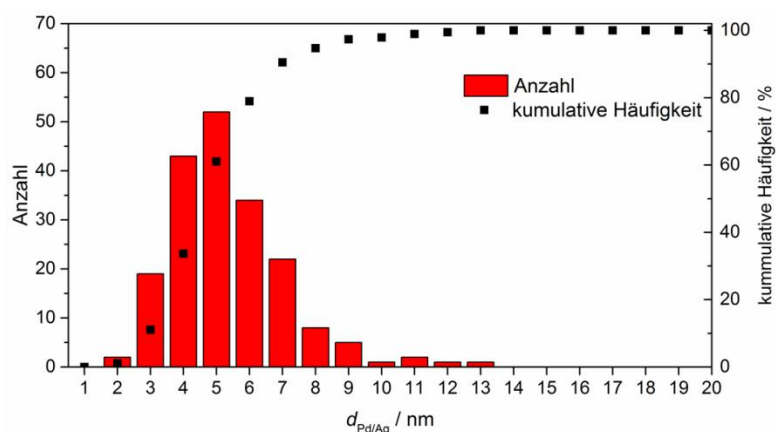
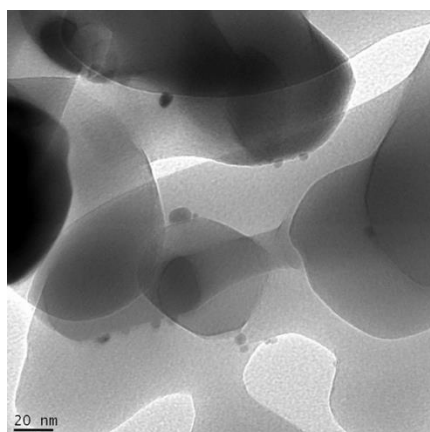


Abbildung 8.21: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₂₀-Ag₈₀/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

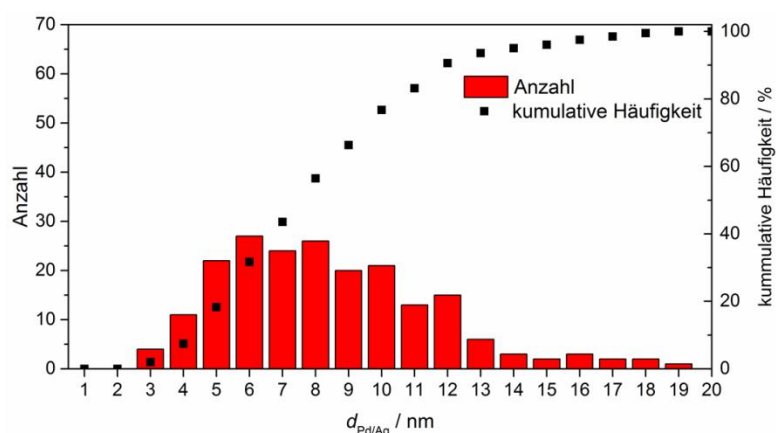
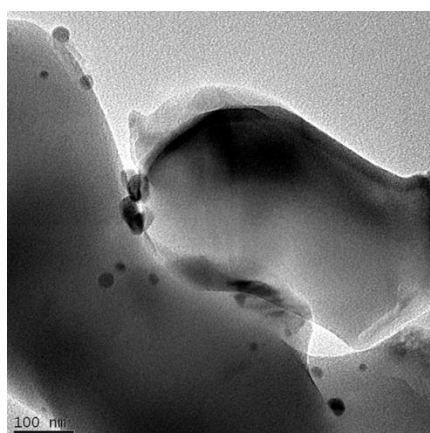


Abbildung 8.22: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Pd₅-Ag₉₅/Al₂O₃-Schalenkatalysators.

Einfluss der Schalendicke

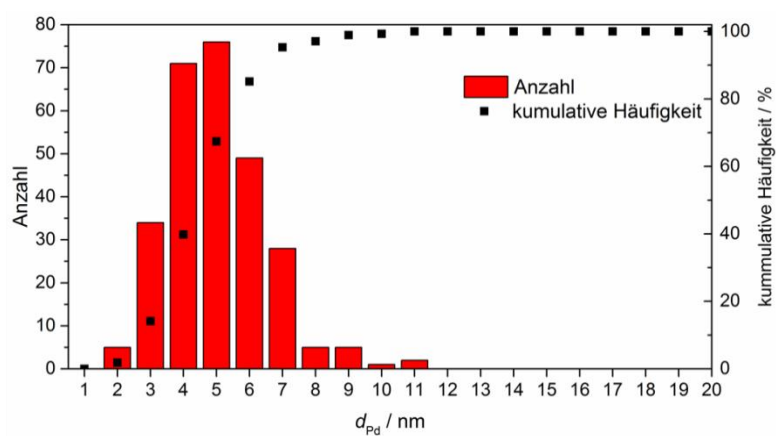
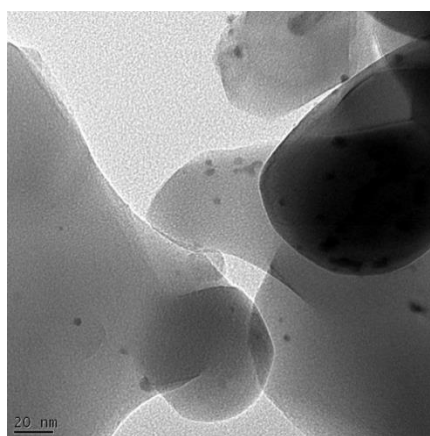


Abbildung 8.23: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 205 μm .

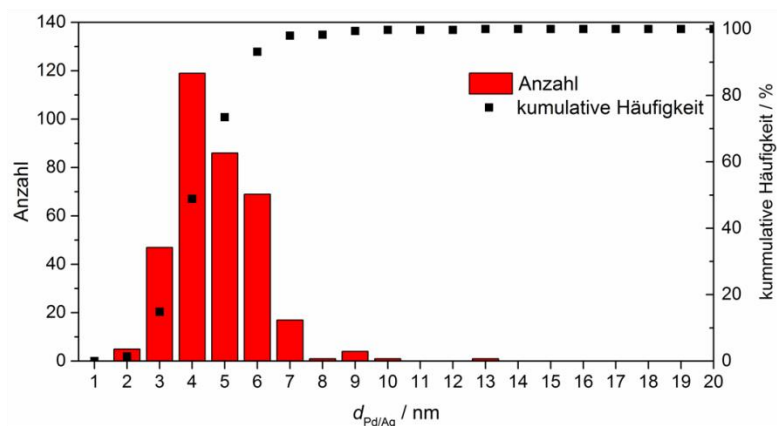
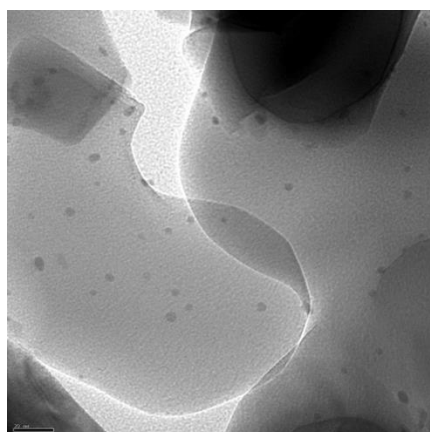


Abbildung 8.24: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 319 μm .

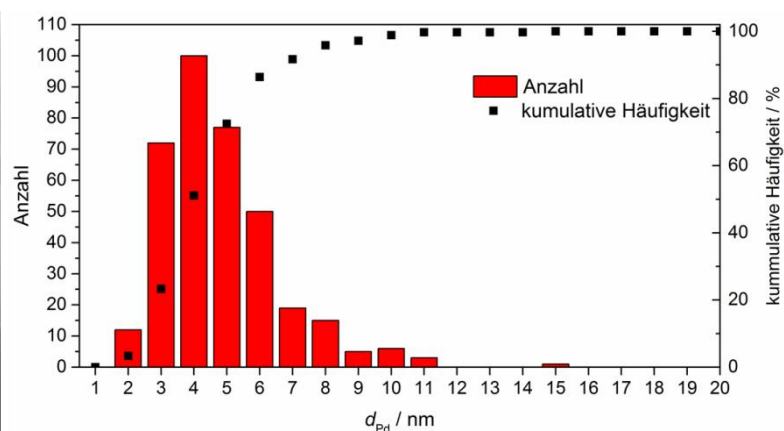
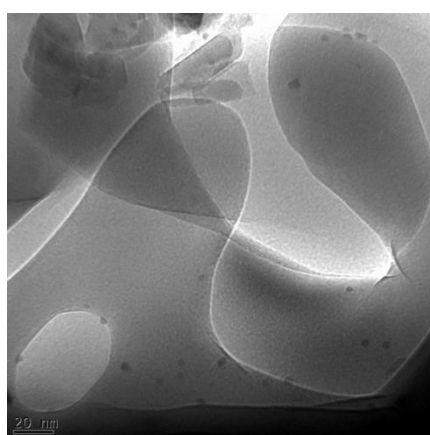


Abbildung 8.25: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des Schalenkatalysators mit einer Schalendicke von 948 μm .

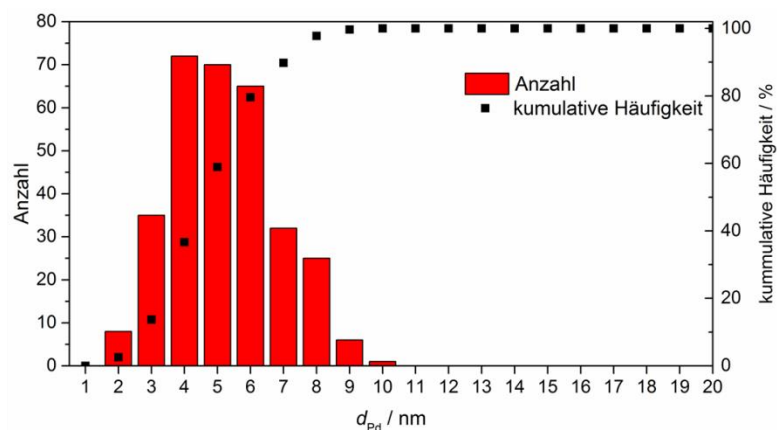
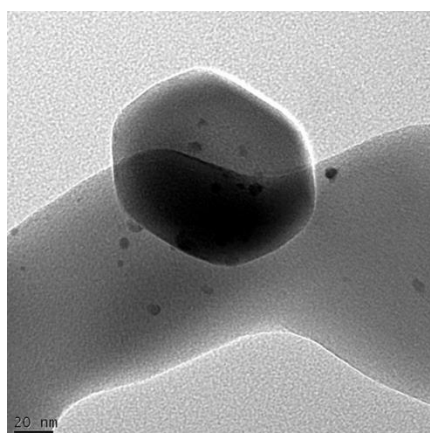


Abbildung 8.26: Exemplarische TEM-Aufnahme (links) und Histogramm der Kristallitgrößenverteilung des durchgetränkten Schalenkatalysators.

8.6. Reaktionstechnische Ergebnisse

Zu Abschnitt 5.1.2

Tabelle 8.11: Reaktionstechnische Ergebnisse der industriellen Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren aus den Validierungsmessungen ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

Katalysator / Massenzunahme [Ma.-%]	τ_{mod}	X_{Acetylen}		S_{Ethylen}		S_{Ethan}		$S_{\text{trans-Buten}}$		$S_{\text{1-Buten}}$		$S_{\text{1,3-Buten}}$		$S_{\text{cis-Buten}}$		S_{C4}	
	[g _{Kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
KatB_1 / 2.0	721.84	59.09	0.06	82.56	0.06	4.11	0.03	1.81	0.01	5.47	0.03	4.88	0.02	1.17	0.01	13.33	0.03
	538.91	44.43	0.04	82.42	0.05	3.92	0.02	1.85	0.01	5.51	0.02	5.11	0.02	1.19	0.01	13.66	0.02
	360.51	35.56	0.05	82.19	0.06	3.85	0.02	1.90	0.01	5.60	0.03	5.23	0.01	1.22	0.01	13.96	0.04
	181.06	20.59	0.06	82.03	0.06	4.01	0.02	1.70	0.01	5.58	0.02	5.43	0.02	1.25	0.01	13.95	0.04
	120.69	14.03	0.08	81.91	0.06	4.00	0.04	1.71	0.01	5.64	0.02	5.48	0.02	1.28	0.01	14.10	0.04
	962.50	70.61	0.21	81.63	0.02	4.70	0.01	1.99	0.00	6.00	0.01	4.36	0.01	1.31	0.00	13.67	0.02
KatB_2 / 2.0	729.30	58.63	0.02	82.89	0.06	3.58	0.03	1.76	0.01	5.45	0.03	5.15	0.02	1.17	0.01	13.53	0.03
	546.69	45.43	0.05	82.57	0.04	3.66	0.02	1.81	0.01	5.54	0.02	5.21	0.02	1.20	0.01	13.77	0.02
	365.87	36.21	0.02	82.31	0.03	3.61	0.02	1.87	0.01	5.63	0.02	5.33	0.02	1.25	0.01	14.07	0.01
	184.46	19.56	0.05	81.90	0.05	3.99	0.02	1.70	0.01	5.64	0.02	5.49	0.01	1.27	0.01	14.11	0.03
	122.97	13.25	0.07	81.66	0.04	3.99	0.04	1.72	0.01	5.74	0.02	5.58	0.02	1.31	0.01	14.35	0.04
	972.45	71.07	0.14	81.97	0.02	4.19	0.01	1.94	0.00	6.00	0.01	4.57	0.01	1.32	0.00	13.84	0.02
KatC_1 / 0.9	742.16	76.87	0.12	83.04	0.03	4.80	0.01	1.84	0.01	5.88	0.02	3.29	0.01	1.15	0.01	12.17	0.02
	558.56	64.75	0.03	83.09	0.04	4.48	0.01	1.83	0.01	5.86	0.02	3.58	0.01	1.17	0.00	12.43	0.03
	370.79	48.11	0.02	83.00	0.04	4.22	0.01	1.82	0.01	5.85	0.02	3.93	0.00	1.18	0.00	12.78	0.02
	186.28	28.50	0.05	82.72	0.05	4.21	0.02	1.73	0.01	5.85	0.02	4.27	0.00	1.22	0.01	13.07	0.03
	124.18	19.63	0.15	82.61	0.02	4.15	0.02	1.73	0.01	5.89	0.02	4.38	0.01	1.24	0.01	13.24	0.03
	989.59	86.57	0.17	82.18	0.01	5.30	0.01	2.03	0.00	6.40	0.00	2.84	0.01	1.25	0.00	12.52	0.01
KatC_2 / 1.0	744.27	76.13	0.09	82.75	0.02	4.68	0.01	1.90	0.01	5.99	0.02	3.51	0.01	1.18	0.00	12.57	0.02
	557.33	64.86	0.05	82.76	0.03	4.43	0.01	1.88	0.01	5.97	0.02	3.78	0.01	1.19	0.00	12.81	0.02
	374.77	48.50	0.04	82.65	0.04	4.24	0.01	1.89	0.01	5.95	0.02	4.07	0.01	1.20	0.01	13.11	0.03
	187.08	25.16	0.09	82.51	0.18	4.06	0.03	1.90	0.14	5.95	0.07	4.37	0.01	1.21	0.01	13.43	0.20
	124.71	17.13	0.11	82.69	0.04	4.01	0.03	1.71	0.01	5.88	0.02	4.49	0.01	1.22	0.01	13.30	0.03
	992.38	86.03	0.13	81.97	0.02	5.17	0.01	2.07	0.00	6.48	0.01	3.03	0.01	1.27	0.00	12.86	0.02
KatD_1 / 5.8	696.40	90.22	0.04	76.14	0.10	6.52	0.06	1.98	0.01	6.51	0.03	7.28	0.04	1.57	0.01	17.34	0.06
	520.15	76.99	0.03	76.25	0.06	6.13	0.05	1.89	0.01	6.34	0.03	7.85	0.06	1.53	0.01	17.62	0.03
	344.34	58.69	0.05	76.24	0.11	5.89	0.06	1.87	0.01	6.26	0.03	8.23	0.05	1.51	0.01	17.87	0.06
	170.83	28.59	0.02	75.89	0.11	5.80	0.06	1.92	0.01	6.16	0.03	8.73	0.01	1.49	0.01	18.31	0.05

KatD_2 / 5.8	113.87	19.61	0.16	75.72	0.23	5.89	0.05	1.86	0.15	6.16	0.10	8.85	0.02	1.51	0.02	18.38	0.24
	928.61	97.20	0.06	72.62	0.04	9.42	0.01	2.39	0.01	7.68	0.03	6.06	0.03	1.83	0.01	17.96	0.04
	696.40	90.22	0.04	76.14	0.10	6.52	0.06	1.98	0.01	6.51	0.03	7.28	0.04	1.57	0.01	17.34	0.06
	520.15	76.99	0.03	76.25	0.06	6.13	0.05	1.89	0.01	6.34	0.03	7.85	0.06	1.53	0.01	17.62	0.03
	344.34	58.69	0.05	76.24	0.11	5.89	0.06	1.87	0.01	6.26	0.03	8.23	0.05	1.51	0.01	17.87	0.06
	170.83	28.59	0.02	75.89	0.11	5.80	0.06	1.92	0.01	6.16	0.03	8.73	0.01	1.49	0.01	18.31	0.05
	113.87	19.61	0.16	75.72	0.23	5.89	0.05	1.86	0.15	6.16	0.10	8.85	0.02	1.51	0.02	18.38	0.24
	928.61	97.20	0.06	72.62	0.04	9.42	0.01	2.39	0.01	7.68	0.03	6.06	0.03	1.83	0.01	17.96	0.04

Tabelle 8.12: Reaktionstechnische Ergebnisse des industriellen Katalysators C aus der Untersuchung auf Stoff- und Wärmetransportlimitierung ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

τ_{mod}	m_{Kat}	X_{Acetylen}		τ_{mod}	m_{Kat}	X_{Acetylen}	
$[\text{g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}]$	$[\text{g}]$	$[\%]$	\pm	$[\text{g}_{\text{Kat}} \text{ h mol}^{-1}]$	$[\text{g}]$	$[\%]$	\pm
742.2	1.92	74.2	0.2	558.6	1.43	67.0	0.1
	2.35	74.8	0.1		1.78	62.0	0.3
	2.67	74.6	0.2		2.03	64.9	0.3
	3.14	73.6	0.1		2.36	62.1	0.2
	3.48	75.2	0.1		2.60	67.3	0.0
	3.89	76.9	0.1		2.93	64.7	0.0
370.8	0.95	48.0	0.4	186.3	0.48	29.1	0.3
	1.20	46.1	0.3		0.60	19.1	0.2
	1.37	49.0	0.4		0.71	24.9	0.1
	1.59	47.2	0.1		0.80	25.0	0.1
	1.72	48.8	0.0		0.86	26.5	0.1
	1.95	48.1	0.0		0.98	28.5	0.1

Tabelle 8.13: Reaktionstechnische Ergebnisse des industriellen Katalysators C in Form eines Pellets und als 200 – 500 µm Siebfraktion ($T = 45\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

Katalysator / Massenzunahme [Ma.-%]	τ_{mod}	X_{Acetylen}		S_{Ethylen}		S_{Ethan}		$S_{\text{trans-Buten}}$		$S_{\text{1-Buten}}$		$S_{\text{1,3-Buten}}$		$S_{\text{cis-Buten}}$		S_{C_4}	
	[g _{Kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
KatC_Pellet	742.16	76.87	0.12	83.04	0.03	4.80	0.01	1.84	0.01	5.88	0.02	3.29	0.01	1.15	0.01	12.17	0.02
	558.56	64.75	0.03	83.09	0.04	4.48	0.01	1.83	0.01	5.86	0.02	3.58	0.01	1.17	0.00	12.43	0.03
	370.79	48.11	0.02	83.00	0.04	4.22	0.01	1.82	0.01	5.85	0.02	3.93	0.00	1.18	0.00	12.78	0.02
	186.28	28.50	0.05	82.72	0.05	4.21	0.02	1.73	0.01	5.85	0.02	4.27	0.00	1.22	0.01	13.07	0.03
KatC_200 – 500 µm	730.02	62.87	0.21	83.19	0.03	3.98	0.00	1.76	0.01	5.81	0.03	4.10	0.01	1.17	0.01	12.84	0.03
	558.66	52.68	0.66	83.21	0.07	3.82	0.01	1.74	0.01	5.78	0.04	4.27	0.03	1.18	0.01	12.97	0.08
	370.84	38.88	0.15	83.07	0.02	3.65	0.02	1.77	0.01	5.81	0.02	4.50	0.01	1.20	0.00	13.28	0.04
	186.31	21.52	0.29	83.31	0.04	3.32	0.04	1.66	0.01	5.77	0.03	4.73	0.02	1.22	0.01	13.37	0.06

Zu Abschnitt 5.4

Tabelle 8.14: Selektivität der beobachteten C₆-Komponenten und die improved Ethylenselektivität der drei untersuchten Pd/Al₂O₃- und Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren unter Standardbedingungen ($T=45\text{ °C}$, $p=10\text{ bar}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$).

Katalysator	$S_{\text{Ethylen, improved}}$		$S_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$		$S_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$		S_{Benzol}		S_{C_6}	
[g _{Kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
KatB	75.48	0.07	1.91	0.03	2.33	0.01	2.84	0.01	7.08	0.03
KatC	78.18	0.07	1.63	0.01	1.79	0.04	1.43	0.01	4.85	0.05
KatD	65.50	0.11	3.12	0.01	3.83	0.03	3.69	0.01	10.65	0.04

Zu Abschnitt 5.5.1

Tabelle 8.15: Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren aus der Untersuchung des Reduktionsmitteleinflusses ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

Katalysator / Massenzunahme [Ma.-%]	τ_{mod}	X_{Acetylen}		$S_{\text{Ethylen, improved}}$		S_{Ethan}		S_{C4}		S_{C6}	
	[g _{kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
FPR / 6.5	690.79	75.46	0.07	67.61	0.34	6.47	0.11	14.74	0.03	11.18	0.28
	517.06	62.97	0.13	67.55	0.08	6.61	0.10	14.91	0.01	10.93	0.10
	345.62	45.88	0.10	67.16	0.08	6.79	0.09	15.18	0.02	10.87	0.12
	173.16	26.94	0.03	66.49	0.17	7.12	0.11	15.56	0.02	10.83	0.26
	115.43	18.68	0.04	66.41	0.14	7.44	0.10	15.94	0.02	10.21	0.14
	921.13	88.62	0.08	65.01	0.30	8.94	0.03	15.02	0.01	11.03	0.29
	692.95	54.87	0.23	68.46	0.20	5.97	0.11	14.84	0.03	10.73	0.13
GPR / 5.6	520.42	43.56	0.19	67.74	0.09	6.35	0.12	15.10	0.01	10.81	0.06
	347.79	30.26	0.16	66.54	0.15	6.88	0.11	15.53	0.02	11.05	0.14
	175.09	16.34	0.10	65.86	0.19	7.49	0.11	15.70	0.04	10.94	0.23
	116.73	11.29	0.05	65.95	0.16	7.92	0.10	15.94	0.06	10.19	0.09
	923.98	71.74	0.11	66.02	0.35	8.38	0.03	14.95	0.01	10.65	0.34

Zu Abschnitt 5.5.2

Tabelle 8.16: Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren aus der des Pd/Ag-Stoffmengenverhältnisses ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

Katalysator / Massenzunahme [Ma.-%]	T_{mod}	X_{Acetylen}		$S_{\text{Ethylen, improved}}$		S_{Ethan}		$S_{1,3\text{-Buten}}$		S_{C_4}		$S_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$		$S_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$		S_{Benzol}		S_{C_6}	
	[g _{Kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
(a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃ / 10.8	682.7	82.3	0.3	64.3	0.1	5.9	0.1	7.2	0.0	16.1	0.0	3.1	0.1	4.1	0.0	6.4	0.0	13.7	0.1
	513.0	67.5	0.3	63.8	0.1	6.2	0.1	7.5	0.0	16.4	0.0	3.1	0.1	4.1	0.1	6.4	0.0	13.6	0.2
	341.7	51.6	0.2	63.5	0.3	6.5	0.1	7.6	0.0	16.6	0.0	3.0	0.1	3.9	0.2	6.5	0.0	13.4	0.3
	170.6	29.3	0.1	63.3	0.4	6.8	0.1	7.8	0.0	16.9	0.0	2.9	0.1	3.6	0.3	6.5	0.0	13.0	0.4
	113.7	20.7	0.3	63.1	0.1	7.1	0.1	7.8	0.0	17.3	0.1	2.8	0.1	3.3	0.1	6.4	0.1	12.5	0.2
	910.2	97.2	0.1	60.3	0.4	10.4	0.0	5.2	0.0	16.8	0.0	3.4	0.1	3.6	0.2	5.5	0.1	12.5	0.4
(b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃ / 9.6	680.3	81.7	0.3	64.8	0.2	6.3	0.2	7.0	0.0	15.8	0.0	2.9	0.1	3.9	0.1	6.3	0.0	13.1	0.1
	511.4	68.8	0.3	64.2	0.2	6.6	0.1	7.3	0.0	16.1	0.0	2.9	0.1	3.9	0.1	6.3	0.0	13.1	0.1
	342.2	50.5	0.2	63.9	0.2	7.0	0.1	7.5	0.0	16.3	0.0	2.8	0.1	3.7	0.2	6.3	0.1	12.9	0.3
	172.0	27.3	0.1	63.2	0.3	7.3	0.1	7.7	0.0	16.8	0.0	2.8	0.1	3.5	0.3	6.3	0.1	12.6	0.4
	114.7	19.1	0.2	63.0	0.1	7.7	0.1	7.7	0.0	17.3	0.1	2.6	0.1	3.2	0.0	6.3	0.1	12.0	0.2
	907.1	95.2	0.1	61.0	0.4	10.6	0.1	5.4	0.0	16.4	0.0	3.2	0.1	3.5	0.1	5.3	0.1	12.1	0.3
(c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃ / 8.1	692.9	79.8	0.1	66.4	0.1	6.6	0.1	6.4	0.0	15.1	0.0	2.7	0.0	3.4	0.0	5.7	0.0	11.8	0.0
	518.3	66.1	0.2	65.7	0.1	7.0	0.1	6.6	0.0	15.3	0.0	2.8	0.0	3.4	0.1	5.8	0.0	12.0	0.1
	344.5	49.5	0.1	65.5	0.1	7.2	0.1	6.8	0.0	15.5	0.0	2.6	0.1	3.3	0.1	5.8	0.0	11.8	0.2
	169.9	26.8	0.1	64.7	0.2	7.6	0.1	7.0	0.0	15.9	0.0	2.6	0.1	3.2	0.2	6.0	0.0	11.8	0.3
	113.3	18.7	0.1	64.4	0.2	7.9	0.1	7.0	0.0	16.3	0.0	2.5	0.1	2.9	0.1	6.0	0.0	11.4	0.2
	924.0	92.8	0.1	63.2	0.4	9.8	0.0	5.4	0.0	15.4	0.0	2.9	0.1	3.4	0.2	5.2	0.1	11.6	0.4
(d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃ / 6.5	690.8	75.5	0.1	67.6	0.3	6.5	0.1	6.2	0.0	14.7	0.0	2.5	0.0	3.3	0.2	5.4	0.0	11.2	0.3
	517.1	63.0	0.1	67.6	0.1	6.6	0.1	6.4	0.0	14.9	0.0	2.5	0.1	3.1	0.0	5.3	0.0	10.9	0.1
	345.6	45.9	0.1	67.2	0.1	6.8	0.1	6.6	0.0	15.2	0.0	2.5	0.0	3.0	0.1	5.4	0.0	10.9	0.1
	173.2	26.9	0.0	66.5	0.2	7.1	0.1	6.7	0.0	15.6	0.0	2.4	0.1	3.0	0.1	5.4	0.0	10.8	0.3
	115.4	18.7	0.0	66.4	0.1	7.4	0.1	6.7	0.0	15.9	0.0	2.1	0.1	2.7	0.1	5.4	0.0	10.2	0.1
	921.1	88.6	0.1	65.0	0.3	8.9	0.0	5.5	0.0	15.0	0.0	2.6	0.0	3.4	0.2	5.0	0.0	11.0	0.3
(e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃ / 4.8	689.8	71.7	0.0	69.0	0.2	7.0	0.1	5.7	0.0	14.3	0.0	2.4	0.1	2.7	0.0	4.6	0.0	9.7	0.1
	517.1	57.5	0.0	68.8	0.1	7.1	0.1	5.8	0.0	14.5	0.0	2.4	0.0	2.6	0.1	4.6	0.0	9.6	0.1
	343.7	39.6	0.1	68.3	0.1	7.2	0.1	6.0	0.0	14.8	0.0	2.4	0.0	2.6	0.1	4.7	0.0	9.7	0.1
	177.0	23.1	0.0	67.8	0.1	7.2	0.1	6.2	0.0	15.3	0.0	2.3	0.1	2.5	0.1	4.9	0.0	9.7	0.2
	118.0	15.9	0.0	67.6	0.3	7.5	0.1	6.2	0.0	15.8	0.1	1.9	0.1	2.3	0.1	4.9	0.0	9.1	0.1

	919.7	82.7	0.1	66.9	0.2	9.2	0.0	5.0	0.0	14.5	0.0	2.5	0.1	2.7	0.1	4.3	0.0	9.5	0.2
	696.7	68.5	0.1	69.2	0.2	9.6	0.1	4.6	0.0	13.6	0.0	2.2	0.0	2.1	0.1	3.3	0.0	7.6	0.1
	522.0	58.0	0.1	68.8	0.2	9.8	0.1	4.7	0.0	13.8	0.0	2.2	0.0	2.1	0.1	3.3	0.0	7.6	0.1
(f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃ / 2.8	349.2	42.5	0.0	68.4	0.1	9.8	0.1	4.9	0.0	14.1	0.0	2.2	0.0	2.1	0.1	3.4	0.0	7.7	0.1
	175.2	24.6	0.0	67.4	0.1	10.4	0.1	5.0	0.0	14.5	0.0	2.1	0.1	2.1	0.1	3.5	0.0	7.6	0.1
	116.8	17.0	0.0	67.2	0.2	10.9	0.1	5.1	0.0	14.9	0.0	1.9	0.1	1.6	0.1	3.5	0.0	7.0	0.2
	928.7	77.3	0.1	67.0	0.2	11.9	0.0	4.2	0.0	13.7	0.0	2.3	0.1	2.0	0.1	3.1	0.0	7.4	0.1
	682.3	56.6	0.1	73.0	0.1	7.5	0.1	4.4	0.0	13.1	0.0	1.9	0.0	1.8	0.0	2.7	0.0	6.4	0.0
	512.1	45.3	0.1	72.8	0.1	7.5	0.1	4.6	0.0	13.3	0.0	1.8	0.0	1.8	0.0	2.7	0.0	6.3	0.0
(g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃ / 1.8	341.7	31.4	0.1	72.9	0.1	7.2	0.0	4.7	0.0	13.6	0.0	1.8	0.0	1.8	0.0	2.7	0.0	6.4	0.0
	167.6	16.2	0.1	73.0	0.2	7.3	0.1	4.8	0.0	14.2	0.0	1.4	0.2	1.3	0.0	2.8	0.0	5.5	0.2
	111.7	10.9	0.1	73.2	0.5	7.5	0.1	4.9	0.1	14.1	0.5	1.4	0.2	1.0	0.1	2.8	0.0	5.2	0.2
	909.7	66.2	0.1	71.9	0.1	8.6	0.0	4.1	0.0	13.2	0.0	1.9	0.1	1.8	0.1	2.6	0.0	6.3	0.1
	693.5	34.0	0.1	75.1	0.0	7.1	0.0	4.2	0.0	13.0	0.0	1.5	0.0	1.3	0.0	2.0	0.0	4.8	0.0
	520.8	27.0	0.0	75.3	0.0	7.0	0.0	4.2	0.0	13.1	0.0	1.4	0.0	1.2	0.0	2.0	0.0	4.6	0.0
(h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃ / 0.7	347.1	18.5	0.1	75.3	0.1	6.9	0.0	4.2	0.0	13.5	0.0	1.3	0.0	1.1	0.1	1.9	0.0	4.3	0.1
	173.9	9.5	0.1	76.6	0.4	7.0	0.0	4.2	0.0	13.3	0.5	1.1	0.1	0.0	0.0	2.0	0.0	3.0	0.1
	115.9	6.4	0.1	77.1	0.1	7.1	0.0	4.2	0.0	13.1	0.1	0.6	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	2.6	0.0
	924.7	43.1	0.1	74.8	0.1	7.5	0.0	3.8	0.0	12.9	0.0	1.5	0.0	1.4	0.1	1.9	0.0	4.8	0.1

Tabelle 8.17: Turnover-frequency (TOF) der Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren mit variierenden Pd/Ag-Stoffmengenverhältnissen ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 16000\text{ h}^{-1}$).

Katalysator	TOF [s^{-1}]
(a) Pd ₁₀₀ /Al ₂ O ₃	0.21
(b) Pd ₉₅ -Ag ₅ /Al ₂ O ₃	0.19
(c) Pd ₈₀ -Ag ₂₀ /Al ₂ O ₃	0.22
(d) Pd ₇₀ -Ag ₃₀ /Al ₂ O ₃	0.22
(e) Pd ₅₀ -Ag ₅₀ /Al ₂ O ₃	0.23
(f) Pd ₃₀ -Ag ₇₀ /Al ₂ O ₃	0.38
(g) Pd ₂₀ -Ag ₈₀ /Al ₂ O ₃	0.48
(h) Pd ₅ -Ag ₉₅ /Al ₂ O ₃	0.87

Zu Abschnitt 5.5.3

Tabelle 8.18: Reaktionstechnische Ergebnisse der präparierten Pd-Ag/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren aus der Untersuchung des Einflusses der Schalendicke ($T = 30\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$).

Katalysator / Massenzunahme [Ma.-%]	T_{mod}	X_{Acetylen}		$S_{\text{Ethylen, improved}}$		S_{Ethan}		$S_{1,3\text{-Buten}}$		S_{C_4}		$S_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$		$S_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$		S_{Benzol}		S_{C_6}	
	[g _{Kat} h mol ⁻¹]	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±	[%]	±
205 µm / 6.7	688.8	79.8	0.1	67.6	0.3	6.4	0.1	6.2	0.0	14.9	0.0	2.6	0.1	3.2	0.2	5.3	0.0	11.1	0.2
	517.6	67.1	0.1	67.0	0.1	6.8	0.1	6.4	0.0	15.1	0.0	2.6	0.0	3.2	0.0	5.3	0.0	11.0	0.0
	342.1	48.1	0.1	66.7	0.1	7.1	0.1	6.6	0.0	15.4	0.0	2.5	0.0	3.1	0.1	5.3	0.0	10.8	0.1
	171.6	24.2	0.0	65.3	0.2	7.8	0.1	6.7	0.0	15.9	0.0	2.6	0.1	3.0	0.1	5.4	0.0	11.0	0.3
	114.4	16.7	0.2	65.7	0.1	8.3	0.1	6.8	0.0	15.8	0.0	2.1	0.1	2.7	0.1	5.4	0.0	10.3	0.1
	918.4	91.7	0.1	63.9	0.4	9.8	0.0	5.2	0.0	15.3	0.0	2.8	0.1	3.4	0.3	4.8	0.1	11.0	0.4
319 µm / 6.5	690.8	75.5	0.1	67.6	0.3	6.5	0.1	6.2	0.0	14.7	0.0	2.5	0.0	3.3	0.2	5.4	0.0	11.2	0.3
	517.1	63.0	0.1	67.6	0.1	6.6	0.1	6.4	0.0	14.9	0.0	2.5	0.1	3.1	0.0	5.3	0.0	10.9	0.1
	345.6	45.9	0.1	67.2	0.1	6.8	0.1	6.6	0.0	15.2	0.0	2.5	0.0	3.0	0.1	5.4	0.0	10.9	0.1
	173.2	26.9	0.0	66.5	0.2	7.1	0.1	6.7	0.0	15.6	0.0	2.4	0.1	3.0	0.1	5.4	0.0	10.8	0.3
	115.4	18.7	0.0	66.4	0.1	7.4	0.1	6.7	0.0	15.9	0.0	2.1	0.1	2.7	0.1	5.4	0.0	10.2	0.1
	921.1	88.6	0.1	65.0	0.3	8.9	0.0	5.5	0.0	15.0	0.0	2.6	0.0	3.4	0.2	5.0	0.0	11.0	0.3
948 µm / 5.2	678.3	76.4	0.0	67.7	0.5	7.8	0.2	5.7	0.0	14.5	0.0	2.4	0.0	3.0	0.2	4.5	0.0	9.9	0.3
	507.7	64.5	0.0	66.8	0.2	8.7	0.2	5.9	0.0	14.7	0.0	2.4	0.0	2.8	0.0	4.5	0.0	9.7	0.1
	337.3	46.9	0.0	66.0	0.1	9.4	0.2	6.1	0.0	14.9	0.0	2.4	0.0	2.8	0.1	4.5	0.0	9.7	0.1
	171.0	26.7	0.0	64.4	0.1	10.5	0.2	6.2	0.0	15.4	0.0	2.4	0.1	2.7	0.1	4.6	0.0	9.7	0.2
	114.0	18.4	0.2	64.2	0.2	11.4	0.2	6.3	0.0	15.2	0.0	2.0	0.1	2.6	0.1	4.7	0.0	9.2	0.2
	904.3	85.7	0.1	64.0	0.2	11.7	0.1	5.1	0.0	14.7	0.0	2.5	0.1	2.8	0.1	4.2	0.0	9.5	0.2
durchgetränkt / 3.4	690.6	76.4	0.1	69.1	0.3	9.4	0.3	5.0	0.0	13.6	0.0	2.2	0.1	2.3	0.1	3.4	0.0	7.9	0.1
	516.5	64.5	0.2	67.8	0.3	10.8	0.3	5.0	0.0	13.7	0.0	2.2	0.0	2.2	0.0	3.3	0.0	7.7	0.1
	342.8	49.7	0.1	66.4	0.3	12.4	0.3	5.1	0.0	13.7	0.0	2.2	0.0	2.1	0.0	3.3	0.0	7.5	0.0
	172.9	30.0	0.1	66.4	0.2	13.2	0.3	5.0	0.0	13.3	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	3.2	0.0	7.2	0.1
	115.2	21.9	0.2	67.1	0.2	13.5	0.2	4.7	0.0	12.9	0.0	1.7	0.1	1.8	0.0	3.0	0.0	6.5	0.1
	920.7	81.3	0.2	63.3	0.5	14.9	0.2	4.7	0.0	13.8	0.0	2.3	0.1	2.4	0.3	3.3	0.1	7.9	0.4

Martin Kuhn

Darmstadt, den 05.11.2015

Striedtmoorweg 8

25712 Burg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Martin Kuhn

Martin Kuhn

Darmstadt, den 05.11.2015

Striedtmoorweg 8

25712 Burg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Martin Kuhn

Lebenslauf

Name	Martin Kuhn
Adresse	Striedtmoorweg 8, 25712 Burg
Persönliche Daten	
Geburtsdatum	10.09.1987
Geburtsort	Görlitz
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, 1 Kind (Charlotte)
Schulbildung	
08/1994 – 07/1998	Grundschule Reichenbach, Kreis Görlitz
08/1998 – 07/2006	Joliot-Curie Gymnasium, Görlitz Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Studium	
10/2007 – 09/2012	Technische Universität Chemnitz Studium der Chemie mit dem Schwerpunkt Katalyse und Grenzflächenchemie Professur: Technische Chemie (Dr.-Ing Thomas Schwarz) Thema der Diplomarbeit: „Synthese hochaktiver Katalysatoren und deren reaktionstechnische Untersuchung zur Gasphasen-Acetoxylierung von Ethen zu Vinylacetat-Monomer“ in Kooperation mit Thyssen Krupp Uhde GmbH Abschluss: Diplomchemiker
10/2012 – 06/2015	Technische Universität Darmstadt Promotionsstudium mit Schwerpunkt technische Chemie Professur: Technische Chemie II (Prof. Dr. Peter Claus) Thema der Doktorarbeit: „Der Advanced TEMKIN-Reaktor: ein hochentwickeltes Reaktordesign und seine Anwendung in der Testung und Optimierung von Pd-Ag/Al ₂ O ₃ -Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen“
Beruf	
10/2012 – 10/2015	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Professur Technische Chemie II Prof. Dr. Peter Claus
11/2015-	Sasol Germany GmbH, Brunsbüttel Teamleiter Forschung und Entwicklung

Darmstadt, den 05.11.2015